

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-192128

(43)Date of publication of application : 22.08.1991

(51)Int.Cl.

C08J 3/12  
C09D 5/03  
C09D 5/03  
C09D 5/46

(21)Application number : 02-252080

(71)Applicant :

UNION CARBIDE CHEM &amp; PLAST CO INC

(22)Date of filing : 25.09.1990

(72)Inventor :

LEWIS JEFFREY M O  
HOY KENNETH LOOK  
GREENE MICHAEL J

(30)Priority

Priority number : 89 412191 Priority date : 25.09.1989 Priority country : US

## (54) COREACTIVE POWDERED COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a thermosetting coreactive powdered composition easy to form a uniform and continuous film by spray-drying an aqueous dispersion containing a copolymer having a specific functionated group to form particulate powder.

CONSTITUTION: A thermosetting coreactive particulate powdered composition in which in a considerable amount of the particles each particle has a functionated group thermosetting-reactive with another is prepared by spray-drying an aqueous suspension containing at least one copolymer having at least one functionated group to be obtained by polymerizing at least one olefinic unsaturated monomer and at least one monomer capable of imparting at least one functionality and polymerizable with the olefinic unsaturated monomer in such a manner as to form particulate powder. According to this method the physical and morphological properties are improved and a thermosetting coreactive powdered coating composition easy to form a uniform and continuous film is obtained.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 公開特許公報(A) 平3-192128

⑨ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

序内整理番号

④ 公開 平成3年(1991)8月22日

C 08 J 3/12  
C 09 D 5/03

I 0 I  
P N A  
P N D

7918-4 F  
6904-4 J  
6904-4 J ※

審査請求 未請求 請求項の数 102 (全33頁)

④ 発明の名称 共反応性粉末組成物

④ 特 願 平2-252080

④ 出 願 平2(1990)9月25日

優先権主張 ④ 1989年9月25日 ④ 米国(US) ④ 412191

④ 発 明 者 ジェフリ・マイケル・ 米国ウエストバージニア州チャールストン、スカイトツ  
オーエン・ルイス ブ・サークル 1105

④ 出 願 人 ユニオン・カーバイド・ケミカルズ・アンド・プラスティクス・カンパニー・インコーポレイテッド  
米06817コネティカット州ダンバリー、オールド・リッ  
ジバリー・ロード39

④ 代 理 人 弁理士 倉内 基弘 外1名  
最終頁に続く

明細書の抄録  
明 細 書

1. 発明の名称

共反応性粉末組成物

2. 特許請求の範囲

1. (i) 少なくとも1種のオレフィン性不飽和モノマー及び (ii) 少なくとも1種のオレフィン性不飽和モノマーと重合することができる少なくとも1種の官能基付与性モノマーを重合させて作る少なくとも1つの官能化された基を有する少なくとも1種のポリマーを含有する水性分散液を噴霧乾燥して粒状粉末を形成することを含み、粒子の相当部分は各々互いに熱硬化反応性の官能化された基を含有する熱硬化性、共反応性の粒状粉末組成物の製造方法。

2. 架橋剤を噴霧乾燥した後の粒状粉末に加える特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 噴霧乾燥する前及び/又は間、少なくとも1つの官能基を有する少なくとも1種のポリマーを含有する水性分散液と、少なくとも1種の

ポリマーの少なくとも1つの官能基と熱硬化反応性の少なくとも1つの官能基を有する少なくとも2種のポリマーを含有する第2水性分散液と混合する特許請求の範囲第1項記載の方法。

4. (a) (i) 少なくとも1種のオレフィン性不飽和モノマー及び (ii) 少なくとも1種のオレフィン性不飽和モノマーと重合することができる少なくとも1種の官能基付与性モノマーを重合させて作る少なくとも1つの官能化された基を有する少なくとも1種のポリマー及び (b) 架橋剤を含有する水性分散液を噴霧乾燥して粒状粉末を形成することを含み、粒子の相当部分は各々互いに熱硬化反応性の官能化された基を含有する熱硬化性、共反応性の粒状粉末組成物の製造方法。

5. 架橋剤を噴霧乾燥した後の粒状粉末に加える特許請求の範囲第4項記載の方法。

6. 噴霧乾燥する前及び/又は間、少なくとも1つの官能基を有する少なくとも1種のポリマーを含有する水性分散液と、少なくとも1種のポリマーの少なくとも1つの官能基と実質的に

熱硬化反応性でない少なくとも1つの官能基を有する少なくとも第2コポリマーを含有する第2水性分散液と混合する特許請求の範囲第4項記載の方法。

7. 少なくとも1種のコポリマー及び少なくとも第2コポリマーを同じ少なくとも1種のオレフィン性不飽和モノマーで作る特許請求の範囲第3又は6項記載の方法。

8. 粒状粉末の粒子が実質的に均一かつ球形である特許請求の範囲第1又は4項記載の方法。

9. 水性分散液中のコポリマーの1種或はそれ以上が25℃より高いガラス転移温度を有する特許請求の範囲第1又は4項記載の方法。

10. 水性分散液中のコポリマーの1種或はそれ以上がガラス転移温度35°～110℃の範囲を有する特許請求の範囲第9項記載の方法。

11. 水性分散液中のコポリマーの1種或はそれ以上がガラス転移温度45°～80℃の範囲を有する特許請求の範囲第9項記載の方法。

12. 水性分散液中のコポリマーの1種或はそ

れ以上が60℃より高いガラス転移温度及び50, 000より小さい重量平均分子量を有する特許請求の範囲第9項記載の方法。

13. 60℃より高いガラス転移温度を有するコポリマーの重量平均分子量が4, 000～25, 000の範囲である特許請求の範囲第1又は4項記載の方法。

14. 水性分散液中のコポリマーの分子量分布が1, 0～4, 0の範囲でありかつ50, 000より大きい分子量を有する少なくとも1種のコポリマーが5, 0重量%以下である特許請求の範囲第1又は4項記載の方法。

15. 少なくとも1種のオレフィン性不飽和モノマーが、C<sub>1</sub>～C<sub>11</sub>一価アルコールとアクリル或はメタクリル酸とのエステル；C<sub>2</sub>～C<sub>12</sub>モノビニル炭化水素及び置換されたビニル炭化水素；及びこれらの組合せからなる群より選ぶα, β-オレフィン性不飽和モノマーである特許請求の範囲第1又は4項記載の方法。

16. 少なくとも1種のオレフィン性不飽和モノ

マーをメチルメタクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、イソデシルメタクリレート、アクリル系改質カプロラクトン、ステレン、αメチルスチレン、ビニルトルエン、n-ブチルスチレン、クロルスチレン、塩化ビニル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ビニルアセテート、ビニルピバレート、ビニルパーサート及びこれらの組合せからなる群より選ぶ特許請求の範囲第15項記載の方法。

17. 少なくとも1種の官能基付与性モノマーをエポキシ官能基、ヒドロキシ官能基、カルボン酸官能基、アミド官能基、無水物官能基及びこれらの組合せを有する群から選ぶ特許請求の範囲第1又は4項記載の方法。

18. エポキシ官能性モノマーがモノエチレン性不飽和酸のトリシロキエステルを含む特許請求の範囲第17項記載の方法。

19. ヒドロキシ官能性モノマーがアクリル或は

メタクリル酸と脂肪族アルコールとのエステルを含む特許請求の範囲第17項記載の方法。

20. カルボン酸官能性モノマーがアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸；不飽和カルボン酸のモノアルキルエステル或はこれらの組合せを含む特許請求の範囲第17項記載の方法。

21. アミド官能性モノマーがアクリルアミド、メタクリルアミド或はこれらの組合せを含む特許請求の範囲第17項記載の方法。

22. 無水物官能性モノマーが無水マレイン酸、イタコン酸無水物、クロロマレイン酸無水物、フデセンルコハク酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物或はこれらの組合せを含む特許請求の範囲第17項記載の方法。

23. 少なくとも1種のコポリマーを少なくとも1種の連鎖移動剤の存在において重合させる特許請求の範囲第1又は4項記載の方法。

24. 連鎖移動剤を脂肪族メルカプタン、炭素原子2～8を有するメルカプトカルボキシ酸及びそ

られのエステル：アセトン、トルエン、ベンゼン、イソプロピルアルコール、アセトニトリル、エチルアセテート、アセトアルデヒド：四塩化炭素、四氯化炭素、クロロホルム、プロモトリクロメタン及びこれらの組合せからなる群より選ぶ特許請求の範囲第23項記載の方法。

15. 架橋剤をイソシアネート、エポキシド、ポリカルボジミド及びこれらの組合せからなる群より選ぶ特許請求の範囲第4項記載の方法。

16. イソシアネートをイソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、1-クロロフェニルジイソシアネート、トリフェニルメタンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート及びこれらの組合せからなる群より選ぶ特許請求の範囲第25項記載の方法。

17. エポキシドをトリグリシワルイソシアネレート、3、4-エポキシシクロヘキシルメチル-3、4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレ-

ト及びこれらの組合せからなる群より選ぶ特許請求の範囲第25項記載の方法。

18. 少なくとも1種のコポリマーを遊離ラジカル開始剤の存在において重合させる特許請求の範囲第1又は4項記載の方法。

19. 遊離ラジカル開始剤をペルオキシド、アゾ開始剤、ペルスルフエート及びこれらの組合せからなる群より選ぶ特許請求の範囲第28項記載の方法。

20. ペルスルフエート開始剤を還元剤と共に使用してレドックス開始重合をもたす特許請求の範囲第29項記載の方法。

21. 少なくとも1種のコポリマーを1種或はそれ以上の界面活性剤の存在において重合させて分散液を安定にする特許請求の範囲第1又は4項記載の方法。

22. 界面活性剤がジエタルスルホスクシネート、モノエタルスルホスクシネート、ノニルフェニルエーテルスルホエート、ナトリウムジオクテルスルホスクシネート、ナトリウムビストリデシルス-

ルホスクシネート、ナトリウムジヘキシルスルホスクシネート、ナトリウムジシクロヘキシルスルホスクシネート、ナトリウムジアミルスルホスクシネート、ナトリウムジイソブチルスルホスクシネート、スルホコハク酸のジナトリウムエトキシル化アルコール半エステル、スルホコハク酸のジナトリウムエトキシル化ノニルフェニル半エステル、種々のエトキシル化度を有する硫酸化ノニルフェニルポリ(エチレンオキシ)エタノールのジナトリウムイソデシルスルホスクシネートアンモニウム塩及びこれらの組合せからなる群より選ぶアニオン界面活性剤である特許請求の範囲第31項記載の方法。

23. 界面活性剤が1種或はそれ以上のノニルフェニルエトキシレートを含む非イオン性界面活性剤である特許請求の範囲第31項記載の方法。

24. 界面活性剤がコポリマーの内の1種或はそれ以上と反応する反応性界面活性剤である特許請求の範囲第31項記載の方法。

25. 反応性界面活性剤をナトリウムビニルスルホ-

ネート、ポリエチレングリコールのモノメチルエーテルのマレイン酸半エステル、ポリエチレングリコールのモノメチルエーテルのマレイン酸ジエステル及びこれらの組合せからなる群より選ぶ特許請求の範囲第34項記載の方法。

26. 水性分散液が更に水不溶性粒状固形分を含有する特許請求の範囲第1又は4項記載の方法。

27. 水不溶性粒状固形分を金属、金属鹽化物、顔料、充填剤及びこれらの組合せからなる群より選ぶ特許請求の範囲第36項記載の方法。

28. 水不溶性粒状固形分の少なくとも一部を、モノマーを分散液中に臨界ミセル濃度より低い量で存在する少なくとも1種の有効な界面活性剤の存在において重合させて塗包する特許請求の範囲第38項記載の方法。

29. 少なくとも1種の界面活性剤がポリオキシエチレン鎖を親水基としてかつノニルフェニル基を疎水基として含有する特許請求の範囲第38項記載の方法。

40. 少なくとも1種の界面活性剤をエチレンオキ-

シド基10~150を含有するオクテル或はノニルフェノールポリエトキシシレート、脂肪酸のポリエトキシ化エステル、脂肪酸アルコールのポリエトキシ化エステル、エチレンオキシド/プロピレンオキシドブロックコポリマー、脂肪アミンエトキシシレート、アルキルフェノールホルムアルデヒドボラック樹脂アルコキシシレート及びこれらの組合せからなる群より選ぶ特許請求の範囲第38項記載の方法。

41. 少なくとも1種の界面活性剤が少なくとも1種のコポリマーを重合させる間水性分散液中に分散液中の粒状固形分の量を基準にして1~30重量%の量で存在する特許請求の範囲第38項記載の方法。

42. 少なくとも1種の界面活性剤が少なくとも1種のコポリマーを重合させる間水性分散液中に分散液中の粒状固形分の量を基準にして5~20重量%の量で存在する特許請求の範囲第38項記載の方法。

43. 水性分散液を少なくとも一部コロイド状安定

化剤で安定にする特許請求の範囲第1又は4項記載の方法。

44. コロイド状安定化剤をポリメタクリル酸、ポリビニルアルコール及びこれらの組合せからなる群より選ぶ特許請求の範囲第43項記載の方法。

45. 水性分散液を温度30°~150℃の範囲で噴霧乾燥する特許請求の範囲第1又は4項記載の方法。

46. 粒子がメシアン粒径0.1~50.0ミクロンを有し及び実質的に均一かつ球形である特許請求の範囲第1又は4項記載の方法。

47. メシアン粒径0.4~50.0ミクロンを有し、実質的に均一かつ球形の無機粒子を形成する特許請求の範囲第38項記載の方法。

48. 特許請求の範囲第1項記載の方法によって製造された熱硬化性、共反応性粒状粉末コーティング混合物。

49. 特許請求の範囲第4項記載の方法によって製造された熱硬化性、共反応性粒状粉末コーティング混合物。

50. 少なくとも1つの官能基を有するオレフィン性不飽和モノマーの少なくとも第1コポリマー及び少なくとも第1コポリマーの少なくとも1つの官能基と反応性の少なくとも1つの官能基を有するオレフィン性不飽和モノマーの少なくとも第2コポリマーを含む粒子を有する熱硬化性、共重合性粒状粉末組成物。

51. 少なくとも1つの官能基を有するオレフィン性不飽和モノマーの少なくとも第1コポリマー及び少なくとも第2コポリマーを同じ少なくとも1種のオレフィン性不飽和モノマーで作る特許請求の範囲第50項記載の組成物。

52. 少なくとも1つの官能基を有するオレフィン性不飽和モノマーの少なくとも第1コポリマー及び少なくとも第1コポリマーの少なくとも1つの官能基と反応性の少なくとも1種の架橋剤を含む粒子を有する熱硬化性、共重合性粒状粉末コーティング組成物。

53. コポリマーの1種或はそれ以上が25℃より高いガラス転移温度を有する特許請求の範囲第50又は52項記載の組成物。

54. コポリマーの1種或はそれ以上がガラス転移温度35°~110℃の範囲を有する特許請求の範囲第53項記載の組成物。

55. コポリマーの1種或はそれ以上がガラス転移温度45°~80℃の範囲を有する特許請求の範囲第53項記載の組成物。

56. コポリマーの1種或はそれ以上が60℃より高いガラス転移温度及び50.000より小さい重量平均分子量を有する特許請求の範囲第53項記載の組成物。

57. 60℃より高いガラス転移温度を有するコポリマーの重量平均分子量が4.000~25.000の範囲である特許請求の範囲第50又は52項記載の組成物。

58. コポリマーの分子量分布が1.0~4.0の範囲でありかつ50.000より大きい分子量を有する少なくとも1種のコポリマーが5.0重量%以下である特許請求の範囲第50又は52項記載の組成物。

59. 少なくとも1つの官能基を有するオレフィン

性不飽和モノマーがエポキシ官能値、ヒドロキシル官能値、カルボン酸官能値、アミド官能値、無水物官能値及びこれらの組合せを有する特許請求の範囲第50又は52項記載の組成物。

60. エポキシ官能値がモノエチレン性不飽和酸のグリシジルエステルから誘導される特許請求の範囲第59項記載の組成物。

61. ヒドロキシル官能値がアクリル酸またはメタクリル酸と脂肪族アルコールとのエステルから誘導される特許請求の範囲第59項記載の組成物。

62. カルボン酸官能値がアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸；不飽和ジカルボン酸のモノアルキルエステル或はこれらの組合せから誘導される特許請求の範囲第59項記載の組成物。

63. アミド官能値がアクリルアミド、メタクリルアミド或はこれらの組合せから誘導される特許請求の範囲第59項記載の組成物。

64. 無水物官能値が無水マレイン酸、イタコン酸無水物、シクロマレイン酸無水物、ドデセニル

コハク酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物或はこれらの組合せから誘導される特許請求の範囲第59項記載の組成物。

65. 架橋剤をイソシアネート、エポキシド、ポリカルボシイミド及びこれらの組合せからなる群より選ぶ特許請求の範囲第52項記載の組成物。

66. イソシアネートをイソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、1-クロロフェニルジイソシアネート、トリフェニルメタンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート及びこれらの組合せからなる群より選ぶ特許請求の範囲第65項記載の組成物。

67. エポキシドをトリグリシジルイソシアネレート、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート及びこれらの組合せからなる群より選ぶ特許請求の範囲第65項記載の組成物。

68. 水不溶性粒状固形分を少なくとも1種のコ

ポリマーで被包させて含有する特許請求の範囲第50又は52項記載の組成物。

69. 水不溶性粒状固形分を金属、金属鹽化物、顔料、充填剤及びこれらの組合せからなる群より選ぶ特許請求の範囲第68項記載の組成物。

70. 粒子がメジアン粒径0.1〜50.0ミクロンを有し及び実質的に均一かつ球形である特許請求の範囲第50又は52項記載の組成物。

71. メジアン粒径0.4〜50.0ミクロンを有し、実質的に均一かつ球形の被包粒子を有する特許請求の範囲第68項記載の組成物。

72. (a) 少なくとも1つの官能基を有するオレフィン性不飽和のモノマーの少なくとも1種のポリマー及び少なくとも第1コポリマーの少なくとも1つの官能基と反応性の少なくとも1つの官能基を有するオレフィン性不飽和モノマーの少なくとも第2コポリマーを含む熱硬化性、共反応性粒状粉末コーティング組成物を塗布し、次いで、

(b). 被覆支持体を熱硬化条件に暴露して第1及び第2コポリマーを硬化させて実質的に均一か

つ実質的に連続な硬化コーティングを支持体上に形成する

ことを含む、実質的に均一かつ実質的に連続なコーティングを支持体上に形成する方法。

73. (a) 少なくとも1つの官能基を有するオレフィン性不飽和のモノマーの少なくとも第1コポリマー及び少なくとも第1コポリマーの少なくとも1つの官能基と反応性の少なくとも1種の架橋剤を含むオレフィン性不飽和モノマーの少なくとも第2コポリマーを含む熱硬化性、共反応性粒状粉末コーティング組成物を塗布し、次いで、

(b). 被覆支持体を熱硬化条件に暴露してコポリマーを硬化させて実質的に均一かつ実質的に連続な硬化コーティングを支持体上に形成する

ことを含む、実質的に均一かつ実質的に連続なコーティングを支持体上に形成する方法。

74. コポリマーの1種或はそれ以上が25℃より高いガラス転移温度を有する特許請求の範囲第72又は73項記載の方法。

75. コポリマーの1種或はそれ以上がガラス転移

温度35°~110℃の範囲を有する特許請求の範囲第74項記載の方法。

16. コポリマーの1種或はそれ以上がガラス転移温度45°~80℃の範囲を有する 許請求の範囲第74項記載の方法。

17. コポリマーの1種或はそれ以上が80℃より高いガラス転移温度及び50,000より小さい重量平均分子量を有する特許請求の範囲第74項記載の方法。

18. 80℃より高いガラス転移温度を有するコポリマーの重量平均分子量が4,000~25,000の範囲である特許請求の範囲第72又は73項記載の方法。

19. コポリマーの分子量分布が1.0~4.0の範囲でありかつ50,000より大きい分子量を有する少なくとも1種のコポリマーが5.0重量%以下である特許請求の範囲第72又は73項記載の方法。

20. 少なくとも1つの官能基を有するオレフィン性不飽和モノマーがエポキシ官能値、ヒドロキシ

ル官能値、カルボン酸官能値、アミド官能値、無水物官能値及びこれらの組合せを有する特許請求の範囲第72又は73項記載の方法。

21. エポキシ官能値がモノエチレン性不飽和のグリシジルエステルから誘導される特許請求の範囲第80項記載の方法。

22. ヒドロキシ官能値がアクリル或はメタクリル酸と脂肪族アルコールとのエステルから誘導される特許請求の範囲第80項記載の方法。

23. カルボン酸官能値がアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸；不飽和ジカルボン酸のモノアルキルエステル或はこれらの組合せから誘導される特許請求の範囲第80項記載の方法。

24. アミド官能値がアクリルアミド、メタクリルアミド或はこれらの組合せから誘導される 許請求の範囲第80項記載の組成物。

25. 無水物官能値が無水マレイン酸、イタコン酸無水物、シクロマレイン酸無水物、ドデセニルコハク酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物或

はこれらの組合せから誘導される特許請求の範囲第80項記載の組成物。

26. 架橋剤をイソシアネート、エポキシド、ポリカルボイミド及びこれらの組合せからなる群より選ぶ特許請求の範囲第73項記載の方法。

27. イソシアネートをイソホロンイソシアネート、ヘキサメチレンイソシアネート、トルエンイソシアネート、ジフェニルメタンイソシアネート、1-クロロフェニルイソシアネート、トリフェニルメタンイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンイソシアネート及びこれらの組合せからなる群より選ぶ特許請求の範囲第86項記載の方法。

28. エポキシドをトリグリシジルイソシアネレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチレート、4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート及びこれらの組合せからなる群より選ぶ特許請求の範囲第86項記載の方法。

29. 水不溶性粒状固形分を少なくとも1種のコポリマーで被包させて含有する特許請求の範囲

第72又は73項記載の方法。

30. 水不溶性粒状固形分を金属、金属酸化物、顔料、充填剤及びこれらの組合せからなる群より選ぶ特許請求の範囲第80項記載の方法。

31. 粒子がメジアン径僅0.1~50.0ミクロンを有し及び実質的に均一かつ球形である特許請求の範囲第72又は73項記載の方法。

32. メジアン径僅0.4~50.0ミクロンを有し、実質的に均一かつ球形の被包粒子を有する特許請求の範囲第89項記載の方法。

33. 粉末コーティング組成物を、粉末を支持体に収付けることによって支持体に塗布する特許請求の範囲第72又は73項記載の方法。

34. 粉末コーティング組成物を、粉末を支持体に静電収付けることによって支持体に塗布する特許請求の範囲第93項記載の方法。

35. 熱硬化性キュアリング条件が粉末共反応性組成物を温度100°~300℃の範囲に5~80分間暴露することを含む特許請求の範囲第72又は73項記載の方法。

19. コーティングのフィルム厚みが75ミクロンより薄い特許請求の範囲第72又は73項記載の方法。

17. フィルム厚みが10〜50ミクロンの範囲である特許請求の範囲第96項記載の方法。

18. フィルム厚みが15〜30ミクロンの範囲である特許請求の範囲第96項記載の方法。

19. コーティング組成物が更に触媒を含有して硬化速度を速める特許請求の範囲第72又は73項記載の方法。

100. (a) 少なくとも1つの官能基を有するオレフィン性不飽和のモノマーの少なくとも1種のポリマー及び少なくとも1種の官能基と反応性の少なくとも1つの官能基を有するオレフィン性不飽和モノマーの少なくとも第2ポリマーを含む熱硬化性、共反応性粉砕粉末コーティング組成物を導入し、次いで、

(b) 粉砕粉末組成物を収容する金型を熱硬化条件に暴露して第1及び第2ポリマーを硬化させて成形品を形成することを含む成形品の製造方

法。

101. 少なくとも1種のポリマー及び少なくとも第2ポリマーを同じ少なくとも1種のオレフィン性不飽和のモノマーで作る特許請求の範囲第100項記載の方法。

102. 熱硬化性キュアリング条件が粉末共反応性組成物を温度100°〜300℃の範囲に5〜80分間暴露することを含む特許請求の範囲第100項記載の方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 産業上の利用分野

本発明は共反応性粉末コーティング組成物の分野に関する。より詳細には、本発明は物理的及び形態学的性質が向上し、望ましいこと一層均一かつ連続なコーティングフィルムの形成を容易にする熱硬化性、共反応性粉末コーティング組成物を指向するものである。

#### 従来の技術

粉末コーティング組成物は、液体ペイント系に慣用的に用いられる有機溶媒が本質的にない点で、ペインティング支持体において用いるのが極めて望ましい。よって、粉末コーティングを使用して空気汚染の低減、エネルギー使用の低減及び無意味でないことに、健康及び火災の危険の低減を達成することによって、経済的かつ社会的利益を実現する。

その上、粉末コーティングを用いることは、液体ペイント配合物に対比して、また、とりわけ、過量、支持体を一度1回の塗布で有効に塗布し、

高い物質収率（代表的には効率約99%まで）及び優れた耐食性を有することができる利点をもたらす。

粉末コーティング組成物は、初めに所望の樹脂物質を通常溶媒重合により、モノマー成分を有機溶媒に溶解して形成するのが普通である。重合し、かつ生成した樹脂を分離した後に、それに所望ならば、他の樹脂成分、架橋剤、所望ならば、顔料及び他の慣用の添加剤、例えば可塑剤、等を混合する。次いで、これらの成分を、混合物を溶解し（「溶解混合」）、溶解混合物を押し出し、次いで冷却し、硬結することによって均密に混合するのが代表的である。これに、次いで、粉砕、篩分け、分離、滅菌を含む操作順序が続ぎ、更に篩分けするのが続くのが普通である。

所望のカラマツチをもたらすには、各々がそれ自体それぞれの色を保有する種々の粉末コーティングを多数ドライブレンドしなければならぬのが普通である。しかしながら、このようドライブレンドは、種々の着色成分の真に均



質な混合を容易にもたらさないのが典型的である。その結果、このようなドライブレンドした組成物で液理された支持体を肉眼検査した際に、個々の色の相感及び最終の色の全体的不均一を見ることはまれではない。

上述した段階及び粉砕操作の結果として形成される実質的に非球形の、不規則形状の粒子は、加熱硬化した後に支持体上に形成される生成コーティングの均一性及び連続性に望ましくない影響を与え得る。これは、これらの非球形の不規則形状の粒子の結果として起きる種々の多数の現象により得る。例えば、このような不規則形状の粒子の結果として、凝集物が容易にかつ典型的に形成される。これは、コーティング組成物に熱硬化工程を施す前であら、コーティング組成物の不均一な層でない層を支持体上に生じるのが普通である。それでまた、熱硬化工程自体の間に、粉末コーティング組成物はこれらの不規則形状の粒子によって支持体上で均一かつ一様に有効に液理するのが妨げられる。なお更に、これらの不規則形

状の粒子は、また、かかる粉末コーティング組成物を塗布する代表的な手段である、粉末コーティング組成物を支持体に静電吹付けする性能に影響を与え得る。すなわち、このような不規則形状の粒子は粒子の不均一な凝塊を引き起こし、望ましくない凝集及び対応して支持体上にコーティング層のむらを生じ得る。それで、また、不規則形状の粒子は、本発明の一層球形の粒子程によく液理することができない。

とりわけ、使用する準備ができるまで貯蔵する際に安定であるばかりでなく、精密目視検査で調べた場合でさえ、色の均一な真の均質混合された色を付与することができる共反応性粉末コーティング組成物を提供する必要があるに存在する。その上、これらの必要と共に、支持体に一層全般的に均一かつ連続した層として塗布することができる性質を有しかつ支持体上に一層均一なかつ一層連続したコーティングフィルムを有する装置支持体を終局的に生じるように、加熱硬化する際に向上した液理性を有する粉末コーティング組成

物を提供するなおそれ以上の必要がある、

#### 発明の構成

本明細書中で用いる通りの「粉末コーティング」なる用語は、単にペイントのような支持体 (substrate) の外観を高めるのに用いる、或は耐食性、等が付与するコーティングに限られないことは了解されるべきである。他の機能を有するコーティング、例えば接着性コーティング、摩擦低下コーティング、離型コーティング、電導性フィルムコーティング、等も同様に本発明の範囲内に含まれる。実際、本発明の共反応性粉末組成物は全てコーティングを形成するのに用いる必要はない。粉末組成物を成形或は押出し技法、等によって用いて充実或は中空のポリマー体及び支持体を形成することは本発明の範囲内に含まれる。

本発明に従えば、上述した必要性を実質的に全て満足させかつ上述した不利を本質的に全て回避する粉末コーティング組成物及びそれらの製造方法を見出した。

より詳細には、本発明の粉末コーティング組成物は実質的に均一でありかつ形状が球形のコポリマー粒子で構成される。これらのコポリマー粒子が実質的に均一でありかつ球形であることは、粉砕操作によって引き起こされる従来技術の粉末コーティングの不規則形態を回避し、これらのコーティングを支持体に一層良好に塗布するのを容易にし、熔融しかつ硬化する前であら、支持体の上にコーティングの一層均一な層を生じ、その上、熔融及び硬化条件（これらは全て一層良好な均一性を有しかつ実質的に均一な改良されたフィルムを生成するのを助成する）に暴露した際に、コーティングの一層良好な液理性をもたらす。その上、均一、規則的なかつ全体に球形の粒子を含有する本発明の粉末コーティングによって、所望ならば、一層薄いコーティング（従来技術のコーティング厚み約25〜100ミクロン、すなわち、およそ1〜4ミルに比べて、約25ミクロンより薄い）を利用することができ、これは、色した際に、従来技術の粉末コーティングに比べて

同等の或は更に良好な隠蔽力を有する。

本発明の粉末コーティングは、少なくとも1つの官能基を有するオレフィン性不飽和モノマーの少なくとも第1コポリマー及び少なくとも第1コポリマーの少なくとも1つの官能基と反応性の少なくとも1つの官能基を有するオレフィン不飽和モノマーの少なくとも第2コポリマーを含む粒子を有する熱硬化性、共反応性の殻状粉末コーティング組成物であることを特徴とする。これらのコポリマーの混合物は、総括の重みつき平均ガラス転移温度( $T_g$ )が約25℃より高く、かつ総括重量平均分子量が約50,000より小さい。その上、粒子は実質的に均一であり、かつ形状が球形である。

別の実施態様では、熱硬化性、共反応性の殻状粉末コーティング組成物は、少なくとも1つの官能基を有するオレフィン性不飽和モノマーの少なくとも1種のコポリマー及び少なくとも1つの官能基が実質的に反応性でない少なくとも1種のコポリマーを架橋することができる少なくとも1種

の望ましい。

官能化された基が1つだけ組成物中に存在する或は代りに、実質的に互いに反応性でない官能基が2つ或はそれ以上存在する場合、それでも架橋が要求されかつ本発明の広い範囲内であることはもちろである。しかし、本発明の好ましい実施態様では、コーティング組成物の粒子に含有されるコポリマーは、粒子中にまた存在する他の官能基と反応性の官能基を有するようにする。

本発明の粉末コーティング組成物は、代表的な粉砕技法によって作った従来技術の粉末コーティング組成物に比べて、フローファンクションデータによって測定して、一層自由流動性(free flowing)である。特に、フローファンクションデータは、流れ添加剤が存在しない場合、噴霧乾燥技法によって作る本発明の粉末コーティング組成物は「易流動性」と考えることができるのに対し、粉砕技法によって作るコーティング組成物は「凝集(cohesive)」の範囲にあると特性表示することができることを示す。なお

の架橋剤を有する粒子で構成される。

よって、本発明の好ましい実施態様では、粉末コーティング組成物は、有利には、組成物の個々の粒子に少なくとも2つの共反応性の官能化された基が存在することにより、架橋剤を使用しないで硬化させることができる。コーティング組成物中の実質的に全ての粒子はかかる反応性の官能化された基を含有する。本発明の粉末組成物の実質的に各々の粒子がこのように共反応性であることは極めて有利でありかつ望ましい。例えば、かかる共反応性は、相容性コポリマーが、実質的に同じ構造を有するが、官能化された基が異なる個々の粒子中に存在するのを可能にする。その結果、これらのコポリマーを硬化させた場合、優れた透明度及び構造特性、例えばタフネス、可塑性、硬度、等を有する一層均質な構造が得られる。

個々の粒子におけるかかる共反応性は、架橋の機能をもち、コーティング組成物用に必要とされる透明なポリマーを依然生成するほど匹敵し得る架橋剤を見出す必要を排除するが故に、ま

更に、本発明の噴霧乾燥したコーティング組成物は一層迅速にエアレートしかつエアレートした状態の代表的な粉砕した粉末コーティング組成物よりも一層流動性である。実際、本発明の噴霧乾燥したコーティング組成物は、エアレートした場合、液体とはほぼ同様に流れるように思われる。

好ましい実施態様では、少なくとも1種のコポリマーの少なくとも一部位は1種或はそれ以上の水不溶性殻状固形分、例えば金属、金属鹽化物、顔料、充填剤、これらの組合せ、等を被包する。このような被包は、このような液包粒子が一層高い隠蔽力を保有することにより、固形分の使用を一層少なくするのを助成するのが普通である。隠蔽力が高いことにより、ペイント製造業者は一層高価な隠蔽顔料のレベルを相当に下げ、それで製造するペイントのボンド当りの費用を低減させることができる。その上、被包粒子はなお更に凝集体の形成を回避するのを助成し、それであらう一層均一かつ連続なコーティングを作るのを助成する。実質的に本発明のコポリマーのみを含有する

粒子に比べて、カプセルはかかるコポリマーを本質的に外殻にのみ収容し、カプセルの内部は被包固体を収容する。よって、固体コポリマー粒子に比べて、コポリマーのこの相対的に一層薄い壁を有する被包物質の良好な流動性及びレベリングを引き起こすのに要する熱の量はずっと少ない。

本発明の粉末コーティング組成物は、水性エマルジョン重合によって作るのが有利である。上述した通りに、得液重合が有機溶媒を含有する得液からコポリマーを形成するのとは異なり、本発明の技法は本質的に有機溶媒の使用をほとんど完全に省く。これが、望ましいことに、空気汚染及び健康及び火災の危険の低減に寄与するのはもちろんである。その上、粉末コーティング組成物を本発明の場合のように水性媒体から作ることによって、通常均質に混合されない、よって均一でない生成粉末組成物を生じる特定のカラーマッチを得るために、得液重合技法が種々の色を保有する樹脂をドライブレンドするのを要するのとは異なり、実際均一かつ均一に混合される粉末を形成する前です

うな分散液をスプレッドライヤー内に収容される条件に暴露することが官能化されたコポリマーを早期に互いに反応させることを予想するのは明らかにである。官能化されたコポリマーを、スプレッドライヤー中にある間に、このように早期に反応させると、望ましくない架橋を引き起こし、生成する粉末組成物を本質的にコーティング組成物として役に立たないものにする。それでも、当業者が起きると予想することにもかかわらず、共反応性の官能化されたコポリマーを含有する分散液を噴霧乾燥することが実際コポリマーの早期反応を引き起こさないことを本発明によって見出した。代りに、少なくとも2つの官能化された共反応性基（或は少なくとも1つの官能化された基を有効な比敵し得る架橋剤と共に）を有する所望の均一、規則的なかつ球形のコポリマー粒子を有する乾燥粉末共反応性組成物を有利に製造する。

理論によって束縛されることを望むものではないが、共反応性コポリマーを含有する水性分散液を早期に互いに反応させないで噴霧乾燥して良い

え、真のカラーマッチをあらかじめ付与することが可能である。それであるから、本発明の均密に混合したコーティング組成物を支持体に塗布して硬化させる場合、生じる色は精密目視検査した場合でさえ、コーティング全体にわたって全体に均一であり、本質的に色のよごれの領域がない。

本発明のコーティング組成物のコポリマーにおいて望ましい様に規則的かつ球形の粒子形状を得るためには、水性分散液を、混合させて少なくとも1種のコポリマーを形成した後に、噴霧乾燥する。互いに共反応性のコポリマー（或は官能化されたコポリマーを架橋剤と共に）を含有する分散液を噴霧乾燥して、早期の架橋を引き起こさないで乾燥粉末組成物を生成することができることは全く驚くべきことである。コーティング分野の当業者ならば、共反応性の官能化された基（或は官能化された基及び分散剤）を同じ分散液中に存在させ、次いで加熱するようなことは、これらの共反応性基の間の早期の反応を恐れて、全くしないのが普通である。この分野の当業者ならば、このよ

結果を得ることができるのは、水が存在することによるものと考えられる。水は相対的に高い蒸発熱を有し、それでコポリマーを除外してドライヤーにおいて利用可能な熱のほとんどを有効に利用する。こうして、官能化されたコポリマーは、明らかにそれらを互いに反応させる高い十分な温度に達しない。その上、ドライヤーにおける滞留時間が短いこともまたかかる早期反応を防止するのを助ける。なお更に、粒子が一段ドライヤーにおいて形成されると、かかる粒子の反応性は、次いで溶解される時まで低くなる。

しかし、このような噴霧乾燥を容易に、かつその上、最終の熱硬化ヒートキュアリング工程の間に良好な流動性をもたらすために、重合を、形成されるコポリマーの少なくとも1種或はそれ以上の混合物が相対的に高い総括重み平均分子量転移速度及び相対的に低い総括重み平均分子量を有するように行う。

特に、本発明の粒状粉末組成物の製造方法は、その最も広い実施態様において、

(i) 少なくとも1種のオレフィン性不飽和モノマー及び(ii) 少なくとも1種のオレフィン性不飽和モノマーと重合することができる少なくとも1種の官能基付与性モノマーを重合させて作る少なくとも1つの官能化された基を有する少なくとも1種のコポリマーを含有する水性分散液を噴霧乾燥して粒状粉末を形成することを含み、粒子の相当部分は各々互いに熱硬化反応性の官能化された基を含有する。

重合する間に形成されるコポリマーの少なくとも1種或はそれ以上は、総括重合組成物が約25℃より高いガラス転移温度(T<sub>g</sub>)を有するように、約25℃より高いガラス転移温度及び約50,000より小さい重量平均分子量を有するのが好ましい。その上、噴霧乾燥工程の結果、生成する乾燥させた粒状粉末中の粒子は実質的に均一でありかつ形状が球形である。

別の実施態様では、官能化されたコポリマーを含有する1種或はそれ以上の水性分散液と第1水性分散液とを、噴霧乾燥する前及び/又は間に攪

合する。

コポリマーの官能化された基が実質的に互いに反応性でないお別の実施態様では、噴霧乾燥する前及び/又は間に、少なくとも1種の架橋剤の有効量を分散液に加える。架橋剤は、また、噴霧乾燥した後に同様に粉末組成物に加えてもよい。

上述した通りの好ましい実施態様では、水性分散液が水不溶性の粒状固形分、例えば金属、金属酸化物、顔料、充填剤、これらの組合せ、等を含有する場合、これらの固形分の少なくとも一部を重合工程の間に形成される少なくとも1種のコポリマーで被包するのが望ましい。被包は界面活性剤、例えばビス-ニルフェノールエトキシレート(BNPE)を用いることによって可能にされ、界面活性剤は粒状固形分の少なくとも一部の間わりにコポリマー構造を形成するようにモノマーの重合を助成する。このような被包がうまくゆくには、分散液において用いる界面活性剤の量をその臨界ミセル濃度より小さくするのが好ましい。当

業者にとってよく知られている通りに、臨界ミセル濃度とは、界面活性剤分子の懸集体、すなわちミセルが本質的に形成されない濃度より低いその濃度である。このようなミセルの形成は、ラテックスを製造する場合、容認し得るが、カプセルを形成するこの好ましい実施態様では、かかるミセル形成は望ましくない。臨界ミセル濃度は使用する特定の界面活性剤によって変わる。

本発明は、また、

(a) 少なくとも1つの官能基を有するオレフィン性不飽和のモノマーの少なくとも1種のコポリマー及び少なくとも第1コポリマーの少なくとも1つの官能基と反応性の少なくとも1つの官能基を有するオレフィン不飽和モノマーの少なくとも第2コポリマーを含む熱硬化性、共反応性粒状粉末コーティング組成物を塗布し、次いで、

(b) 被覆支持体を熱硬化条件に暴露して少なくとも1種のコポリマー及び少なくとも第2コポリマーを硬化させて実質的に均一かつ実質的に連続な硬化コーティングを支持体上に形成する

工程を含む、実質的に均一かつ実質的に連続なコーティングを支持体上に形成する方法を指向する。

コーティング組成物の粒子内のコポリマーの混合物は約25℃より高い総括重みつき平均ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)及び約50,000より小さい重量平均分子量を有するのが好ましい。その上、これらの粒子はまた形状が実質的に球形である。

#### 発明の詳細な説明

「水性分散液」なる用語は、媒体の単一成分が水である分散液に限られないことを理解すべきである。実際、水混和性成分を分散液に加えて補助溶剤として作用させるのが望ましい場合がいくつかある。このような補助溶剤は下記を含むことができ、これらに限定されない：メタノール、エタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、これらの組合せ、等。

本発明の共反応性粉末組成物において用いるコポリマーは、使用するオレフィン性不飽和モノマーの慣例の遊離ラジカル誘発重合によって容易

に形成される。本明細書中で用いる通りの「コポリマー」とは、2種或はそれ以上の異なるモノマーのコポリマーであって、モノマーの内の少なくとも1種は官能化されたペンダント基を、生成するコポリマーが官能基を少なくとも1個それからペンダントさせるように含有するものを言う。また、本明細書中で用いる通りの「官能基付与性モノマー」とは、官能化されたペンダント基を含有し、コポリマーを形成するように互いに重合性であるモノマーを言う。

本発明のコポリマーを作るのに用いるモノマーのクラスは、量的かつ性質上一官能性のオレフィン性不飽和モノマーである。本明細書中で用いる通りの、性質上かつ量的の両方で一官能性のモノエチレン性不飽和モノマーは、その単一の作用性官能基としてオレフィン性不飽和基を1つ有する。このようなオレフィン性不飽和モノマーは下記を含み、これらに限定されない；スチレン、メチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、等。また、コポリマーを製

造するのに、かかるオレフィン性不飽和モノマーを組合せて用いてもよく、実質好ましい。

モノエチレン性不飽和の、性質上かつ量的に一官能性のモノマーは $\alpha$ 、 $\beta$ オレフィン性不飽和を有するモノマーが好ましい。本明細書中で用いる通りの「 $\alpha$ 、 $\beta$ 」不飽和なる用語はカルボキシル基のような活性化基に対して $\alpha$ 及び $\beta$ 位にある2つの炭素原子の間にあるオレフィン性不飽和、例えば無水マレイン酸のオレフィン性不飽和及び脂肪族炭素-炭素鎖の末端に対して $\alpha$ 及び $\beta$ 位にある2つの炭素原子の間のオレフィン性不飽和、例えばアクリル酸或はスチレンのオレフィン性不飽和の両方を含む。これらはアクリレート或はアクリレートとモノビニル炭化水素との混合物にすることができる。コポリマーモノマーの50重量%より多く、好ましくは約60～約98重量%、最も好ましくは約85～約98重量%は、C<sub>10</sub>～C<sub>18</sub>一価アルコールとアクリル或はメタクリル酸とのエステル、例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ヘキシ

ルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、イソデシルメタクリレート、アクリル系改質カプロラク톤、等にするのが好ましい。本発明のコポリマーを形成する際に用いるのに適したモノビニル炭化水素及び炭化されたビニル炭化水素の中に、下記がある：C<sub>10</sub>～C<sub>18</sub>、好ましくはC<sub>10</sub>～C<sub>18</sub>モノビニル炭化水素、例えばスチレン、 $\alpha$ メチルスチレン、他のビニルモノマー、例えばビニルトルエン、 $\alpha$ -ブチルスチレン、クロルスチレン、塩化ビニル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ビニルアセテート、ビニルピバレート、ビニルパーサテート、等。これらは全て本発明において用いるのに適している。通常、コポリマーにおいて用いるモノビニルモノマーの量は約0～約30重量%、好ましくは約5～約20重量%にすべきである。

本発明において用いるのに適した官能基付与性モノマーは、上述したモノエチレン性不飽和の性質上かつ量的に一官能性のモノマーと共に重合可能

であり、かつ少なくともエポキシ官能基、ヒドロキシル官能基、カルボン酸官能基、アミド官能基、無水物官能基、これらの組合せ、等を有するものである。

適したエポキシ官能性モノマーは下記を含み、これらに限定されない；モノエチレン性不飽和酸のグリシジルエステル、例えばグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート；ビニルシクロヘキセンモノキシド、アリルグリシジルエーテル、アリルジメチルグリシド、等。

適したヒドロキシル官能性モノマーは下記を含み、これらに限定されない；アクリレート、代表的にはアクリル酸或はメタクリル酸と脂肪族アルコールとのエステル、例えば2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-1-メチルエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、ジエチレン

グリコールアクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、トリエチレングリコールアクリレート、7-ヒドロキシヘプチルアクリレート、2-ヒドロキシメチルメタクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2,3-ジヒドロキシプロピルメタクリレート、1,3-ジメチル-3-ヒドロキシブチルメタクリレート、アリアルコール、メチロールアクリルアミド、ヒドロキシポリエステルアクリレート、エチレングリコールアクリレート、エチレングリコールメタクリレート、プロピレングリコールアクリレート、プロピレングリコールメタクリレート、これらの組合せ、等。

用いることができる適したカルボン酸基含有モノマーは下記を含み、これらに限定されない：アクリル酸、メタクリル酸（これらは好ましい）、並びにクロトン酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、等、並びに不飽和ジカルボン酸、例えばイタコン酸、フマル酸、マレイン

適当なアミド官能基モノマーは、アクリルアミド、メタクリルアミド等のような $\alpha$ 、 $\beta$ 位がオレフィン性不飽和性アミド及びそれらの混合物等を含むが、これらに限定されない。

本発明に用い得る適当な酸無水物は、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水ジクロロマレイン酸、ドデシル琥珀酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、それらの混合物等を含むが、これらに限定されない。

モノエチレン性の不飽和の、量的に且つ質的に官能性モノマーと反応することによりコポリマーを作るのに用いられる官能性提供モノマーの量は、好ましくは総計で分散液中に存在するコポリマーのモノマーの約1〜約30重量%の範囲内であり、更に好ましくは、かかるコポリマーのモノマーの約2%〜約15%重量%である。

分散液中でコポリマーを製造する少なくともひとつの官能性提供モノマーをモノマー群から選択使用することは、多くの要因により影響を受ける。第1に、これらの官能基のいくつかは重合の

酸、シトラコン酸のモノアルキルエステル、これらの組合せ、等。

間に分散液中で互いに反応性になり得る。従って、粉末コーティング組成物が活性な共反応性官能基を所有することを確保するには、重合の間、分散液中の官能基のかかる早期反応は望ましくない。よって、重合条件下で水性媒体中に互いに反応性の官能基含有モノマーを同時に存在させるべきではない。当業者ならば、どの官能基が別の官能基と水性媒体中で反応するかを十分に知っている。それゆえ熟練者ならば、例えば、カルボン酸含有基がエポキシ含有基と反応することを知っている。しかしながら、これとは逆に、熟練者は、また、カルボン酸基がヒドロキシル含有基と水性媒体中で容易に反応しないことを知っている。その他のかかる反応性及び非反応性の組み合わせは当業者に十分知られている。従って、適当な非反応性の組み合わせが選択される。

しかしながら、もし、二つ以上の官能基を有するコポリマーを含む粉末コーティング組成物を提供することを望み、各ポリマーの官能基が加齢されたときに水性媒体中で互いに反応するならば、

早に、それらの個々のコポリマーを異なる分散液から製造することができる。換言すれば、少なくともひとつの、例えば、カルボン酸含有基を含む第1のコポリマーを第1の分散液中で製造することができ、一方で少なくともひとつの、例えば、エポキシ含有基を含む第2のコポリマーを第2の分散液中で製造することができる。粉末コーティング組成物を製造するには、それぞれ各自のコポリマーを含有する当該二つの分散液を後に混合して、噴霧乾燥し得る。分散液を、噴霧乾燥の前及び/または噴霧乾燥の間に混合し得る。本発明の利点のひとつは、コポリマーの混合物が反応性の官能基を有していても、それらは、噴霧乾燥の間でさえも、所望のときまですなわち粉末コーティング組成物が熔融及び熱硬化条件に供されるときまでに、互いに反応しないことにある。

上記のことから、出発分散液が2種以上の官能性を持つモノマー、例えば、カルボン酸含有モノマーとヒドロキシル基含有モノマーを含むならば、その後、これらのモノマーと少なくともオレ

フィン性の不飽和モノマーとの重合はカルボン酸官能性だけを含むコポリマー、ヒドロキシ官能性だけを含むコポリマー、カルボン酸及びヒドロキシの両方の官能性を含むコポリマーあるいはこれらの官能性をいずれも含まないコポリマーを生じることになる。しかしながら、次にかかるコポリマー分散液を噴霧乾燥する際に形成される殆どの粒子は、カルボン酸及びヒドロキシ官能基の両方を各々含む。

そうしてまた、2以上の分散液が、各々、第1の分散液中のエポキシ含有コポリマー及び第2の溶液中のカルボン酸含有コポリマーのような、それぞれ独自の官能化された基により調製され、続いて混合され、噴霧乾燥されるときは、粒子は同様に、殆どの粒子がエポキシ及びカルボン酸官能性の両方を含むように形成される。

好ましい具体例においては、各々のコポリマーを実質的に製造するのに用いるオレフィン性の未飽和のモノマーは、ひとつの分散液中であろうがまたは次期混合される多くの分散液中であろう

が、相溶性のコポリマーを望ましく提供するためには本質的に同一の構造である。

一のモノマーをモノマー群から選択して用いることに影響を及ぼす別の因子は、これらの材料が、得られるコポリマー及び共反応性の粉末コーティング組成物中にもたらす性質及び/または得られるフィルムコーティングの性質であって、前者はコーティング組成物の塗布及び基板上でのコーティングの硬化に影響を及ぼし得る。従って、いくつかのモノマーは滑らかで光沢のあるコーティングをもたらすことを助長する熱硬化性工程の際に良好なメルトフローを促進し得、一方、いくつかの他の官能性提供モノマーは硬化フィルムに改良された柔軟性及び耐衝撃性をもたらし得る。更にモノマーの選択はまた粉末組成物の意図する用途により指図され得る。明らかに、もし、粉末組成物の意図した用途が摩擦減速コーティングであるならば、意図した用途が接着剤コーティングの場合には用いるモノマーが異なる。

例えば、良好な曲げ特性を有する硬化フィルム

をもたらすのにカプロラクトンアクリレートモノマーが極めて望ましい。柔軟性をもたらすのに適当なモノマーは、ヒドロキシポリエステルアクリレート、ヒドロキシルポリエステルメタクリレート、及びそれらの組み合わせ等を含むが、それらに限定されない。良好な柔軟性をもたらす他のモノマーは、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、イソデシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、エチルメタクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート等を含むが、それらに限定されない。

所定のモノマーを他のモノマー群から選ぶ別の要因は、他のモノマーと反応し且つ高度に架橋したコポリマーを形成する能力である。換言すれば、用いるモノマーを選択する際に、架橋されることが望まれるモノマーに対する特定のモノマーの反応性を考慮すべきである。例えば、酸官能性を含むモノマーは一般的にエポキシ官能性を有する別のモノマーと極めて反応しやすく、それによ

って、望ましく硬化の際に高度に架橋したコポリマーを形成する。高度に架橋するのに良好な官能性をもたすモノマーは、グリシジルメタクリレート、メタクリル酸、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、メチロールアクリルアミド、無水マレイン酸、メタクリルアミド等である。

柔軟性と同樣に高度に架橋したコポリマーをもたすモノマーは、カルボキシル基が末端にあるカプロラクトンアクリレート、ヒドロキシポリエステルアクリレート、ヒドロキシポリエステルメタクリレート等を含む。

一層さらに、いくつかのモノマーをモノマー群から選ぶ別の要因は、これらのモノマーの少なくともひとつが得られるコポリマーのガラス転移温度(T<sub>g</sub>)を超えるガラス転移温度を有し得る作用にある。上記のように、本発明で形成される少なくともひとつのコポリマーのT<sub>g</sub>は、得られる吸熱能焓した粒子は約25℃より高い全ガラス転移温度を有するコポリマー混合物を含むように25℃より高いことが重要である。所望のT<sub>g</sub>の組

合わせを持つホモポリマーのモノマーを選択することによって、得られるコポリマー混合物のガラス転移温度を調節することができる。一般的には、コポリマーを形成するの用いる特定のモノマーのホモポリマーのT<sub>g</sub>が高い程、得られるコポリマーのT<sub>g</sub>が高くなる。以下の表1に、種々のモノマー及びホモポリマーをガラス転移温度との関係で示し、それらはすべて本発明で使用するのに好適である。

表1 表

ホモポリマー	ガラス転移温度(T <sub>g</sub> )
メチルメタクリレート	105
n-ブチルメタクリレート	20
n-ブチルアクリレート	-54
エチルアクリレート	-22
メタクリル酸	185
アクリル酸	106
グリシジルメタクリレート	46
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	-55
2-エチルヘキシルアクリレート	-85
イソデシルメタクリレート	-41
ステレン	100
ヒドロキシポリエステルアクリレート	-37
ヒドロキシポリエステルメタクリレート	3

一般的に、遊離基開始剤が重合反応を起こすのに必要である。多くの遊離基開始剤が当業界で知られており、この目的に好適である。これらは、ベンゾイルペルオキシド、カプロイルペルオキシド、シクロヘキサノンペルオキシド、ラウリルペルオキシド、ヒープチルヒドロキシペルオキシド、アセチルシクロヘキサンスルホニルペルオキシド、ジソブチルペルオキシド、ジ(2-エチルヘキシル)ペルオキシジカーボネート、ヒープチルペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、ヒープチルペルオキシバレート、デカノイルペルオキシド、デトランペルオキシド、アセチルペルオキシド、ウレアペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、ジイソプロピルペルオキシジカーボネート、ヒドラシスルフェート(3%)、ナトリウムパーサルフェートナトリウムテトラボーレート(1%)、ジベンゾイルヒドラジン(5%)及びそれらの組み合わせ等を含むがそれらに限定されない。有用なアゾ開始剤は、アゾビス-ジメチルバレロニトリル、アゾビス-

イソブチロニトリル及びそれらの組み合わせ等である。ペルサルフェート開始剤、例えば、アンモニウムパーサルフェート、カリウムパーサルフェート、ナトリウムパーサルフェート等は本発明の使用に特に好適である。ペルサルフェート開始剤は、単独または硫酸鉄アンモニウム、ドデシルメルカプタン、亜硫酸水素ナトリウム、ピロ亜硫酸ナトリウム、ナトリウムホルムアルデヒドスルフォキシレート等のような還元剤と組合わせて用い得る。ペルサルフェートと還元剤のように開始剤を組み合わせて用いるときは、重合は、通常、レドックス開始重合と呼ばれる。一層低い重合温度が望ましいときは、かかるレドックス開始重合が有用である。一般的には、遊離基開始剤の割合は分散液中のモノマー混合物の重量を基準にして少なくとも約0.2%であり、好ましくは約0.5~約2.0%である。

また、分散液中に連鎖移動剤を含めることは当業者に知られている。これらの連鎖移動剤はコポリマーの分子量を所望範囲に調節する。本発明に



において、コポリマーの分子量及び分子量分布の両方が望ましく調節される。約60℃より高いT<sub>g</sub>を有する共反応粉末組成物中に用いるコポリマーの重量平均分子量は好ましくは約5000未満であり、そして一層好ましくは4000〜約25000である。分子量分布は、重量平均分子量対数平均分子量の比(M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)により測定して、約1.0〜約15.0、好ましくは約1.0〜約4.0の範囲内である。好ましくは、多くとも5重量%のコポリマーが約5000より大きな分子量を持つ。

上記の値に分子量を調節することによって、粉末コーティング組成物は、熱硬化条件にかけたときに良好に流れ出す(flow out)という利点を持って望ましく調整され得る。換言すれば、コポリマーの熔融粘度は分子量に比例し、コーティングのメルトフローの程度を決定する。高分子量ポリマーは高熔融粘度を有し、低度のコーティング流れ出しをもたらす。平均分子量及び分子量分布はサイズエクスクルージョンクロマトグラフィーによ

り容易に決定される。

さらに、モノマーの選択は、主に、得られるコポリマーのT<sub>g</sub>に大きな影響力を持つけれども、コポリマーの分子量を調節することもまた、少ない程度とはいえこれらのコポリマーのガラス転移温度(T<sub>g</sub>)に影響を及ぼし、従って、コポリマーのT<sub>g</sub>はその硬度、剛性およびメルトフロー粘度に影響を及ぼす。T<sub>g</sub>が高い程、メルトフローが生じる温度は高い。T<sub>g</sub>は「高分子化学の原理」(「PRINCIPLE OF POLYMER CHEMISTRY」(1953)、(コーネル大学出版)に記載されており、これ援用して本文の記載の一部とする。T<sub>g</sub>は実測することができ、またはフォックス(FOX)によって「BULL. AMER. PHYSICS SOC.」, 1.123 頁(1956)に記載されたようにして計算することができる。ポリマーのT<sub>g</sub>の測定に関して、差示型示差熱量計を用いることができる。

本発明において分數重合により製造される少なくともひとつのコポリマーのガラス転移温度は少

なくとも25℃であり、好ましくは約35℃〜約110℃の範囲にあり、そして最も好ましくは約45℃〜約80℃の範囲にあり、いずれの場合もコポリマー混合物の全てのコポリマーの加重平均したガラス転移温度が上記範囲にある。例えば、一のコポリマーは約60℃のT<sub>g</sub>を有して80重量%の量で混合物中に存在して、第2のコポリマーは約20℃のT<sub>g</sub>を有して20重量%の量で存在し得る。かかる混合物では、全加重平均ガラス転移温度T<sub>g</sub>がおよそ52℃であり、上記の最も好ましい範囲内にある。これらの範囲にあるT<sub>g</sub>が本発明では好ましく、少なくともひとつの分散液を噴霧乾燥する次の処理工程の実行を可能にする。比較的高いT<sub>g</sub>では、コポリマーが噴霧乾燥器中で乾燥しそして分離する間に、早めに軟化しない。更にかかる比較的高いT<sub>g</sub>はまた粉末コーティング組成物の貯蔵性を助長且つ向上し、かかるすべてのT<sub>g</sub>は官能化された基が互いに早期に反応することを妨げる。

従って、適当な連鎖移動剤を選択することは、

低分子量コポリマーを得るためそして望ましくは得られるコポリマーの望ましいガラス転移温度を得ることを助長するための分子量調節に重要である。連鎖移動剤は、効率的で、廉価で、高い移動能を示し、調節可能な分子量分布を生じそして重合速度に悪影響を及ぼさないことが好ましい。本発明において用い得る適当な連鎖移動剤は、改質剤に対して連鎖移動させる連鎖移動剤、開始剤に対して連鎖移動する連鎖移動剤及びモノマーに対して連鎖移動する連鎖移動剤を含むが、これらに限定されず、当業者によく知られているすべての連鎖移動剤を含む。改質剤に対して連鎖移動する連鎖移動剤は、例えば、メルカプタン、溶剤、ハロゲン化材料等を含む。

メルカプタンが好ましく、無毒性の脂肪族メルカプタン、2〜8個の炭素原子を有するメルカプトカルボン酸及びそれらのエステルを含む。適当なメルカプタンは、例えば、n-ブチル-3-メチルメルカプトプロピオネート、ドデシルメルカプタン、メルカプトペンタン酸、2-メルカプト

安息香酸、メルカプト琥珀酸、2-メルカプトエタノール、3-メルカプトプロパノール、3-メルカプト-1,2-プロパンジオール、3-メルカプト-2-ブタノール、メルカプト酢酸、2-メルカプトプロピオン酸、3-メルカプトプロピオン酸、 $\alpha$ -ブチルメルカプタン、 $\epsilon$ -ブチルメルカプタン、 $n$ -ヘキシルメルカプタン、2-ヒドロキシエチル-3-メルカプトプロピオン酸、メルカプトイソフタル酸及びそれらのアルキルエステル並びにそれらの組み合わせ等である。脂肪酸メルカプタンまたは約2〜約6個の炭素原子を含むメルカプトモノカルボン酸及び/またはメルカプトジカルボン酸、特に、メルカプト酢酸、メルカプトプロピオン酸並びにそれらのアルキルエステルを用いるのが好ましい。特に、 $\epsilon$ -ブチルメルカプタン、メルカプト酢酸、ブチルメルカプトプロピオネートにより優れた結果が得られる。連鎖移動剤として用い得る特に適当な溶媒は、アセトン、トルエン、ベンゼン、イソプロピルアルコール、アセトニトリル、酢酸エチル、アセトアル

デヒド等を含む。適当なハロゲン化材料は、例えば、四塩化炭素、四氯化炭素、クロロホルム、プロモトリクロロメタン等を含む。

開始剤への連鎖移動を伴う連鎖移動剤は、例えば、過酸化水素を含む。それは通常、成長ポリマーラジカル類との連鎖移動を受ける。アルリモノマー、例えばアリルエーテルのような特定のモノマーに関して、安定なラジカルが形成されて従って重合反応を遅延または停止し、モノマーに対する連鎖移動を伴う代表的な連鎖移動剤である。

一般的には、水性媒体中のモノマーの重量を基にして約0.5〜5.0重量%、好ましくは約1.0〜約3.0重量%を用いる。

もし、粉末コーティング組成物を、一の官能性だけあるいは実質的に互いに反応しない2以上の官能性を持つコポリマーから構成されるように製造することが望ましいならば、熱硬化条件に供したときにコポリマーの硬化を促進するように架橋剤を粉末組成物中に含む必要がある。特定の架橋剤の選択はコポリマー中に存在する特定の官能

基に依存し、その選択は当業者に良く知られている。適当な架橋剤は、例えば、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、1-クロロフェニルジイソシアネート、トリフェニルメタンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等のようなイソシアネート、例えば、トリグリシジルイソシアネレート、3,4-エポキシクロロヘキシルメチル-3,4-エポキシクロロヘキシルカルボキシレート等のようなエポキシドを含むがこれらに限定されない。ポリカルボジミドもまた適用可能である。当業者ならば、所望程度の架橋を得るのにこれらの架橋剤をどれほど加えるかを容易に決定できる。一般的には、完全な架橋を得るのが望ましい。かかる架橋剤を填剤乾燥前及び/または填剤乾燥の際に加えるのが好ましい。択一的には、またはそれらに加えて、架橋剤を粉末組成物と填剤乾燥後に混合し得る。

少なくとも一種のモノマー、連鎖移動剤及び架

橋剤(所望ならば)に加えて、分散液はまた界面活性剤も含む。界面活性剤は分散を維持し且つ安定化するのに必要である。本発明ではイオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤及びそれらの混合物のいずれも適用できる。適当な界面活性剤はノニルフェノールエトキシレート等のような非イオン性界面活性剤、典型的にはノニルフェノール40セルエトキシレート、ノニルフェノール70セルエトキシレート、ノニルフェノール100セルエトキシレート、ビスノニルフェノールポリエトキシレート等、ジステルスルホスクシネートのようなアニオン界面活性剤、典型的にはナトリウムジオクタシルスルホスクシネート、ナトリウムビストリデシルスルホスクシネート、ナトリウム $\alpha$ -ヘキシルスルホスクシネート、ナトリウム $\alpha$ -ミルスルホスクシネート、ナトリウムジイソブチルスルホスクシネート等；スルホ琥珀酸のモノエステルのようなアニオン界面活性剤、典型的にスルホ琥珀酸とエトキシレート化アルコールとの半

エステル、ジナトリウム塩、スルホ琥珀酸とエトキシシレート化ノニルフェノールとの半エステルのジナトリウム塩、これら二つのスルホ琥珀酸塩の混合物、ジナトリウムイソデシルスルホ琥珀酸等；ノニルフェノールエーテルスルフェートのようなアニオン界面活性剤、典型的には種々の度合いのエトキシレーションを有するスルフェート化したノニルフェノキシポリ（エチレンオキシ）エタノール等である。カチオン界面活性剤は、一般的には好ましくないけれども、例えば、セチルトリメチルアンモニウムブロミド等を含む。本発明により、安定化されるべき分散液が比較的高いガラス転移温度を有するポリマーを含む場合には、アニオン界面活性剤が好ましい界面活性剤であることがわかった。本発明において、反応性界面活性剤を用いることが好ましい。かかる界面活性剤はナトリウムビニルサルホネート、ポリエチレングリコールモノメチルエーテルのマレイン酸半エステル、ポリエチレングリコールモノメチルエーテルのマレイン酸ジエステル等を含む。これ

らの物質は、界面活性剤の機能をもたらすことに加えて、重合工程の間にモノマーとも反応して、感水性の問題を生じることになる残留界面活性剤を減らすことを助長する。

水性媒体中で用いる界面活性剤の量は分散液中に存在する粒子に影響を与える。したがって、一般的に、界面活性剤が分散液中に多量に存在すればするほど、多くの樹脂粒子が分散液中で形成される。形成される粒子が多い程、粒子は小さい。しかしながら、過剰の界面活性剤は、低度の湿式接着性及び耐水性を生じる極めて親水性の最終コーティングをもたらす。典型的には望ましくない。

上記界面活性剤に加えて及び／またはその代わり、分散液をコロイド安定系として安定化し得る。これは、例えば、ポリメタクリル酸、ポリビニルアルコール等を用いることによってなし得る。一般的には、かかるコロイド安定剤を、系中に存在する全モノマーの重量を基準にして約0.1%～約2%加えてコロイド安定系を形成し得る。コロイド系の使用は一般的には分散液中の粒子の

大きさを増大する傾向がある。

分散液はまたコーティング組成物に通常添加される種々の添加物を含み得る。かかる添加物は非金属及び金属材料、充填剤、可塑剤、流れ助剤、相伴増粘剤 (associative thickener) 等である。

原料は、普通、二酸化チタン、酸化亜鉛、加鉛酸化亜鉛、チタンカルシウムのような不透明原料、並びに、カーボンブラック、黄色酸化鉄、褐色酸化鉄、淡褐色酸化鉄、酸化クロムグリーン、フタロシアニングリーン、フタロニトリルブルー、ウルトラマリンブルー、カドミウム顔料、クロム顔料、真珠層顔料のような着色原料等を含むことができる。もし望むならば、クレイ、シリカ、タルク、マイカ、ウォラストナイト等のような充填剤原料も加え得る。

かかる少なくとも一種の水不溶性の粒状固体が分散液中に存在するときは、原料の使用に適用できる一層高い遮蔽力のような利点を得るためにかかる固体を被包することがしばしば望ましいである。被包技術は、米国特許第4,608,401号、

4,771,086号、4,209,333号、1989年3月31日に同時出願された第3,313,055号及び1989年3月6日に同時出願された第3,194,155号に記載された通りであり、当業者によく知られており、すべて本発明の使用に適用でき、それらの文献を援用して本文の一部とする。他の慣用されている被包技術のまた適用できる。一般的には、これらの被包技術は、特定の界面活性剤の臨界ミセル濃度未満の量が分散液中に存在する界面活性剤を使用することを包含する。重合してポリマーを形成する間に、適当な量の界面活性剤の存在は親水性固形物の被包を生じる。典型的には、分散液中に存在する量は粒状固形物の重量を基準にして約1重量%～約30重量%であり、好ましくは約5重量%～約20重量%である。しばしば、界面活性剤は、界面活性剤対モノマーの重量比0～約100:1、例えば、約1:1～50:1、一層好ましくは約10:1～40:1で提供される。

被包に特に好適であることがわかっている界面

活性剤はポリオキシエチレン鎖のような親水性基及びノニルフェニル基のような疎水性基を含む非イオン界面活性剤である。また、適当な非イオン性界面活性剤として、種々の疎水性基を有するプロピレンオキシド及びエチレンオキシドの複合体を含む。例えば、10～150のエチレンオキシド基を含むオクチルまたはノニルフェニルポリエトキシレート、ポリエトキシレート化した脂肪族エステル、ポリエトキシレート化した脂肪アルコールのエステル、エチレンオキシド/プロピレンオキシドブロックポリマー、脂肪族アミンエトキシレート、アルキルフェニルホルムアルデヒドノラック樹脂アルコキシレート等、並びに米国特許第4,608,401号、第11～13欄及び米国特許第4,209,333号に記載されたような非イオン界面活性剤である。

分散液はまた架橋抑制剤を含んで煩瑣乾燥の間の架橋を遅延することを促進し、例えば、アルコールはメラミンの架橋を抑制する。

コーティング組成物はまたバックング（熱硬化

工程）の際にフィルムから揮発物が漏れ出るのを可能にする脱ガス剤、最終製品のクレータ化を防止する流れ調整剤のような所定の他の添加剤も含み得る。ベンゾインは極めて好ましい脱ガス剤であり、使用するときにはモノマーの全重量を基準にして約0.5～約3.0重量%の範囲の量で存在させる。

適当な流れ調整剤は、ポリエチレングリコールまたはポリプロピレングリコールと弗素化脂肪族とのエステル、例えば、2500を組める分子量のポリエチレングリコールとパーフルオロオクタンのエステルのような弗素化ポリマーを含み得るがこれらに限定されない。分子量1000を超える重合性シロキサンもまた流れ調整剤として用い得、例えば、ポリ（ジメチルシロキサン）またはポリ（メチルフェニル）シロキサンがある。さらに、ポリ（2-エチルヘキシルアクリレート）、ポリ（イソデシルメタクリレート）、ポリ（エチルアクリレート/エチルヘキシルアクリレート）等のようなポリアクリレートもまた用い得

る。流れ調整剤を用いるときは、モノマーの全重量を基準にして約0.5～5.0%で存在させる。

粉末コーティング組成物は典型的には静電噴霧法により基板に適用するので、また、少量重量%の帯電防止剤含むのが望ましい。添加されるかかる帯電防止剤の量は当業者によく知られている。適当な帯電防止剤は、テトラアルアンモニウムクロリド（プロミドまたはヨーシド）、テトラエチルアンモニウムクロリド（プロミドまたはヨーシド）、トリメチルベンジルアンモニウムクロリド等のようなテトラアルキルアンモニウム塩；アルキルポリ（エチレンオキシ）ホスフェートまたはアルキルラウリルポリ（エチレンオキシ）ホスフェート；ポリエチレニミン、ポリ（2-ビニルピロリドン）、塩化ビリニウム等を含むがこれらに限定されない。

上記の添加物のいずれも重合前または後に分散液に添加し得る。あるいは、それらを、分散液を乾燥した後、乾燥状態のコーティング組成物に加入得る。しかしながら、好ましくは種々の添加物

を重合が生じた後に、分散液に加える。もし重合前に加えたならば、分散が不安定になる可能性がある。これらの添加剤を乾燥粉末に加えると能率の悪い混合をもたらす。もちろん、原料のような任意の固形分を被包することが望ましい場合は、原料を重合の前に分散液に存在させなければならない。

本発明の実施において、モノマー混合物を、少なくとも一部に界面活性剤を含む水相に加える。一般的に、モノマー混合物を、数時間以上に分けた工程で加え、または一度に加える。少なくとも一種のラジカル開始剤を別途水相に加える。

重合を当業者によく知られた技法により実施する。一般的には重合を、約30℃～約90℃、好ましくは約60℃～約85℃の温度で、モノマー対水の重量比約0.1：1～約1.5：1、好ましくは0.3：1～約1：1を用いて、約2～6時間の反応時間で本発明に従い実施する。典型的には、開始剤及びモノマー混合物を同時にブレンドしてそして水性媒体にそっくり全部としてあるいは

モノマー混合物を計量添加するか、のいずれかにより加える。あるいは、界面活性剤の一部及び／または開始剤をモノマー混合物を添加する前に初めに水性媒体中に分散させ得る。別の沢一般的な具体例において、界面活性剤をモノマー混合物中に溶解または分散させる。懸濁液中の粒子の寸法を、用いる特定のモノマーの適当な選択に加え、用いる界面活性剤のタイプ及び量によりして攪拌により調節することができる。均質化して重合の前または重合の際に粒子の寸法を減じることが出来る。

重合は、実際に、ラジカル開始剤の存在下で、温度を適当なレベルに上げるにより始まる。反応は、モノマーが消費されたとき、一般的には発熱反応が停止したときに完了する。重合が完了し、そして少なくともひとつの官能性基のペンダントを有する所望のコポリマーが反応から形成された後に、コポリマーを噴霧乾燥して分離する。本発明に従い製造されるコポリマーを各々含む少なくともひとつの分散液を、噴霧乾燥する前に互い

に混合し得る。それぞれの分散液を原色のような種々の色を持つように作製され得、それによって所望の色調を形成する。このような、独自のそれぞれのコポリマー及び対応する官能性基並びに随意に異なる色を各々含む分散液を予混合することは、機械的粉砕、乾燥混合等によつては一般には役立たないこれらのコポリマーの緊密な混合をまかなう。もし、望むならば、それぞれの分散液を噴霧乾燥器に二つの異なる入口位置から導入して、それらの成分が入ってきてそして噴霧乾燥器に送られ、乾燥される際に、互いに緊密に混合することが出来る。

噴霧乾燥を慣用の市販されている噴霧乾燥装置にて当業者に知られた温度及び圧力条件下で実行する。普通、噴霧乾燥は約30℃～約150℃の温度で、減圧、大気圧または加圧された噴霧乾燥器中の圧力下で実行される。任意の特定の分散液または分散混合液用の特定の温度及び圧力要件はそれらの成分に依存する。温度または圧力はいずれも本発明においては狭い臨界値ではない。しか

しながら、温度は、樹脂を乾燥器壁に粘着させる、コポリマーの早期軟化もしくは熔融及び／またはコポリマー中に存在する官能性基の早期反応を生じさせる程、高くすべきでない。もちろん、高いガラス転移温度を有するコポリマーを提供することによって、かかる早期軟化または熔融は実質的に回避される。

噴霧乾燥してそして界面活性剤の選定及び量のような上記の他の要因を考慮した結果、乾燥した共反応性粉末組成物は中間（メジアン）粒子寸法約0.1～50.0ミクロン、好ましくは約5.0～約25.0ミクロンを持つコポリマー粒子から構成される。被包された粒子に関して、中間粒子寸法は約0.4～50.0ミクロン、好ましくは約5.0～約35.0ミクロンである。最も重要なことは、粒子が実質的には均一であり、規則的な形状、概して球状であることである。

共反応粉末組成物を任意の慣用の手段で支持体上に適用する。コーティングフィルムが望ましいときは、典型的には粉末を静電噴霧または流動床

を用いて適用する。実際に、支持体は簡単に部分的に熔融したコーティング組成物に浸り得る。しかしながら、粉末コーティング組成物を静電噴霧により適用するのが好ましい。粉末コーティング組成物を、ひとつのパスまたはいくつかのパスで適用（塗布）して、硬化後の厚さとして約75ミクロン未満、一般的には約10～約50ミクロン、最も好ましくは約15～約30ミクロンのフィルムをもたらし得る。

被覆される支持体は粉末を適用する前に隨意に予備加熱してより均一な堆積を促進することが出来る。粉末の適用の際、粉末被覆した支持体を、次いで、コポリマー中に存在する官能基を架橋するために硬化条件に供する。硬化は、当業者に良く知られた条件下で実施する。一般的には、硬化は粉末が被覆された支持体を約100℃～約300℃の温度に約5～約60分間供することにより実施する。

もし、望むならば、噴霧乾燥の前及び／若しくは噴霧乾燥の際に分散液に加入得る添加触媒を使

例

用することによりまたはかかる触媒をコーティングが支持体に適用された後に気相触媒によるようにしてコーティングに接触させることによって硬化速度を増加または減少し得る。かかる触媒はオクタン酸スズ、ジブチルスズジラウレート、ステアリン酸スズ等を含む。

しかしながら、本発明はフィルムだけを製造することに限定されない。現実には、本発明の共反応粉末組成物を、慣用の成型または押出し技術により、中実品の製造に用いることができる。

### I. 粉末流動性質

本発明に従って調製された粉末状コーティング用組成物の粉末流動性質を従来態様で粉砕された先行技術のコーティング用組成物と比較した。

#### 試験材料

2種類の粉末状コーティング組成物を試験した。第1のものは、次の成分から成る本発明の噴霧乾燥粉末であった：

成分	重量%
スチレン	20
ブチルメタクリレート	30
メチルメタクリレート	40
メタクリル酸	10

このコーティング組成物を以下は「組成物No. 9-84」と呼ぶ。

従来からの粉砕材料は、Johnson & Son, Inc社により製造されそしてSCX-817-Cとして表示される市販の酸改質アクリル樹脂組成物であった。この樹脂については、1988年8月に

版された「New Thermosetting Acrylics for Powder Coating」と題するJohnson & Son, Inc社刊行物に詳しく記載されている。この先行技術のコーティング組成物を以下「組成物No. 915」と呼ぶ。

#### 試験設備及び手順

流動性質に関してのデータを得るのにベシユル(Peschl)回転剪断試験装置を使用した。この剪断試験機は、剪断セル、力を測定するための荷重セル及びチャートレコーダから構成される。サンプルを剪断セル内に置き、垂直荷重の下で固結しそして様々の垂直剪断荷重の下で水平に剪断した。

試験された各サンプルに対して3水準の固結に対して瞬間剪断試験を行なった。これら試験中、材料を剪断セル内に置き、荷重下で固結し、そして異なる荷重下で剪断した。瞬間剪断試験は、定常マスフロー(mass flow: 材料の大量の定常的な一様な流れ)を維持するのに必要な設計基準を決定するのに使用される。

滑り壁摩擦をステンレス鋼板において測定した。壁摩擦角度を測定するために、材料を金属板上に設置されている剪断セルリング内に置いた。材料を固結しそして様々の垂直荷重の下で板を横切って移動せしめた。壁摩擦角度は、滑り壁摩擦係数の正接(タンジェント)を表わす。

#### 試験結果

##### A. 嵩(バルク)密度

得られた粉末流動性質を表IIに示す。嵩密度は、緩い状態(曝気、即ち空気を含んだ状態)、軽く叩いた(タップ)状態、及び充填状態で測定した。充填密度は、材料を固結荷重下に置いたまま剪断セル内で測定した。緩い即ち曝気密度は、粉末を曝気するよう材料を目盛り付きシリング内でを振盪した直後測定した。軽く叩いた状態での密度は、粉末を脱気するためシリングを軽く打ち当てた後測定した。

本発明の噴霧乾燥粉末状コーティング組成物は、従来の粉砕材料よりも著しく低い嵩密度を有する。噴霧乾燥材料は、15.6 lb/ft<sup>3</sup>の嵩密度に

まで空気含有状態となりそしてこの空気含有状態では液体と同様に流れる。この材料の充填密度は、 $3.3 \text{ lb/ft}^3$ である。従って、この材料は空気含有状態となるとき111%膨張する。

粉砕された従来の材料は、 $2.2.6 \text{ lb/ft}^3$ の空気含有密度を有する。この材料は定性的に、空気含有状態で噴霧乾燥材料程液体としての性状を発現しない。充填密度は $4.5.5 \text{ lb/ft}^3$ である。従って、この材料は、空気含有状態で101%膨張する。

#### B. バルク粉末流動性質

両方の材料に対する内部摩擦の有効角度をやはり表11に示す。内部摩擦の有効角度は、材料上を流動する材料の滑り摩擦の目安である。内部摩擦の有効角度が高い程、滑り摩擦も高い。この角度は、マスフローに必要とされるホッパの傾斜、ブリッジングの発生しなすための出口寸法並びにビンにおけるマスフロー水平壁圧力分布状態を決定するのに使用される。

動(kinematic)滑り壁摩擦角度をステンレス

鋼上の各材料に対して示す。この壁摩擦角度が高い程、滑り摩擦係数は大きい。噴霧乾燥材料は、ステンレス鋼上で低い滑り壁摩擦角度を有した。この壁摩擦角度は、マスフローに必要とされるホッパの傾斜、ブリッジングの発生しなすための最小出口寸法並びにビン壁圧力分布状態を決定するのに必要である。

壁摩擦及び内部摩擦データを使用してマスフローに対して必要な最大円錐ホッパ半角度を決定した。マスフローは、材料が先入れ先出し(first in first out)様式でビンを通して流れるから漏斗状流れよりも所望される。加えて、漏斗状流れ中、流れパターン及び水平壁圧力は予知しえない。マスフロー型ホッパは、定常的な様な流れを提供する。

ステンレス鋼ビンでのマスフローに対する最大円錐ホッパ半角度もまた表11に示す。ホッパ半角度、即ち $\theta$ の定義を第4図に示す。ホッパ半角度は、60度ホッパ(30度ホッパ半角度)より幾分狭い円錐断面が両方の粉末に対して

必要とされるようなものであった。もっと急勾配なホッパもまたマスフロー状態を提供しよう。噴霧乾燥粉末は粉砕粉末よりもっと浅い勾配のホッパでマスフロー状態を示す。

平面流れ形ホッパ(矩形或いは復型ホッパ)においてマスフローを実現するのに必要とされるホッパ半角度もまた表11に示す。マスフローに対して必要とされる平面流れ形ホッパの傾斜は異なった形状形態により円錐形ホッパにおいて必要とされる程度急勾配ではない。

第5図に示すように各材料に対して流れ開数曲線を作成し、ここで曲線Aは先行技術の粉砕市販材料でありそして曲線Bは本発明の噴霧乾燥材料である。流れ開数は、材料への固結荷重とその結果その材料により得られた強さとの間の関係である。この強さは、材料をしめてホッパからの出口をブリッジ或いは閉塞せしめるものである。流れ開数は、ブリッジを防止するに必要とされる最小ホッパ開口及び材料の全体的流動性を決定するのに使用される。各材料に対する流れ開数曲線を添付

する。一般に、流れ開数が急勾配である程、材料はより凝集してそして一層少ない自由度で流れるようになる。FF $\theta$ は、流動中の材料特性を表わす瞬時流れ開数である。FF $\theta$ とは、流れが存在しない状態後流れが再開されるとき材料特性を表わす流れ開数である。時間流れ開数は測定しなかった。

表11は、材料の各々に対しての瞬間流れ開数についてのデータを示す。FF $\theta$ とFF $\theta$ とは、流れ開数曲線の逆傾斜を表わす。もしFF $\theta > 1.0$ ならば、その場合、材料は自由に流動すると考えられる。他方、もし $1.0 < \text{FF}\theta < 4$ ならば、粉末は容易に流動すると考えられる。他方、 $4 > \text{FF}\theta > 2$ ならば、粉末は凝集していると考えられる。もしFF $\theta < 2$ ならば、その場合は、粉末は非常に凝集しそして非流動性と考えられる。本発明の噴霧乾燥粉末は、容易流動範囲に属し(FF=7.2)、他方先行技術の製品は凝集状態範囲にある(FF=3.9)。

これら試験から得られるべき追加情報は、プリ

ッシングを防止するに必要とされる最小出口ホッパの予知である。表11はまたこれらデータをも表示する。30度ホッパ半角度を有するステンレス鋼ホッパを、マスフロー条件を保証するのにこれら計算において想定した。両材料は、少なくとも5インチの開口を通して流出した。

#### C. 追加的観察

本発明の噴霧乾燥粉末は、先行技術の粉砕された粉末より一層容易に空気含有される。加えて、噴霧乾燥粉末は先行技術の粉末よりはるかにゆっくりと脱気した。この挙動の証拠を剪断セルを負荷するとき観察した。重量が剪断セルカバーに適用されるとき、噴霧乾燥粉末はリングとカバーとの間でセルの上面から溢れ出た。噴霧乾燥材料は、一貫した剪断データを得るには剪断前に粉末を脱気するのに数時間有量の下で保管せねばならなかった。市販の先行技術の粉末はこの特別な措置を必要としなかった。

先に述べたように、定性的観察は、噴霧乾燥粉末が空気含有されるとき液体と非常に似た挙動を

とることを示す。先行技術粉末の空気含有は流動性を改 するけれども、粉塵乾燥粉末程流動性を発現しない。従って、噴霧乾燥粉末は、空気含有状態にあるとき、粉砕粉末より一層容易に流動するものと予想される。

表11—粉末流動性質

サンプル	流出度 (lb/ft <sup>2</sup> )			内部摩擦の	
	線い	トップ	流量	有効角度 (度)	
LATEX SCX-617-C	22.6	35.9	45.5	18.7	
LATEX ST/BMA/ MMA/MMA 噴霧乾燥	15.6	26.3	33.0	16.5	
動摩擦係数 角度	流れ開始 FF.	角度	マスフローに 対する最大ホッパ 半角度	最小 出口 寸法	
10.9	3.9	NA	44	49	5
0.7	7.2	NA	48	53	5

注:

- 1) 動摩擦係数角度はステンレス鋼上で測定。
- 2) 最小出口寸法は30度ホッパ半角度を有する円錐形ホッパに対して与えられた。

#### I1. ポリマー調製、粉末コーティング調製及び

##### 1 コーティング適用

##### A. 実験条件

反応温度は、恒温浸漬サーキュレーター (Fisher Scientific; モデル730) 及び水浴を使用してコントロールした。モノマー及び開始剤プラスチック製造給管路及びFluid Metering, Inc. (FMI) 実験用ポンプ (モデルRP-G6 及びRP-G50をそれぞれ使用) を通して反応器に供給した。攪拌速度は、重合化全体を通して僅かの滴を維持するようなものとし、一般に275~300 rpm で充分であった。

##### B. 混合表面活性剤を使用してのラテックス調製 (ラテックスRef.No. 10-6B)

水型凝縮器/真空出口、機械的攪拌機、ステンレス鋼軸及び羽根車、熱電対、真空入口開始剤供給管路並びにモノマー供給管路を装備する2 # フラスコに次のものを挿入した:

蒸留水 (500g)

KEROSOL DT-75 (0.40g; 7.5% 活性固形分)



TERGITOL NP-40 (1.56 g : 7.5 % 活性固形分)

モノマー混合物 (2.5 g)

混合物を窒素でバークしながら約85℃に加熱し、そして次の開始剤溶液を投入した：

過硫酸アンモニウム (1.5 g)

蒸留水 (7.3.5 g)

この添加でもって、反応温度は80～81℃に低下しそしてこの温度を重合化の残存期間全体を通して一定に保持した。

次のモノマー混合物を3.0 g 毎分の流量で反応器に供給した：

スチレン (1.00 g)

n-ブチルメタクリレート (1.50 g)

メチルメタクリレート (2.25 g)

メタクリル酸 (2.5 g)

メルカプト酢酸 (1.1.4 g)

AEROSOL OT-75 (3.0.7 g)

TERGITOL NP-40 (1.1.9.7 g)

10～15分後、次の開始剤供給物を0.2 g 毎分の流量で反応器に供給した：

2.4 フラスコに次のものを投入した：

蒸留水 (5.5.0 g)

AEROSOL 501 (3.0 g : 5.0 % 活性固形分)

モノマー混合物 (2.5 g)

混合物を窒素でバークしながら約85℃に加熱し、そして次の開始剤溶液を投入した：

過硫酸アンモニウム (1.5 g)

蒸留水 (7.3.5 g)

この添加でもって、反応温度は80～81℃に低下しそして重合化の残存期間全体を通して一定に保持した。

次のモノマー混合物を3.0 g 毎分の流量で反応器に供給した：

スチレン (1.00 g)

n-ブチルメタクリレート (1.50 g)

メチルメタクリレート (2.1.2.5 g)

メタクリル酸 (3.7.5 g)

メルカプト酢酸 (1.2.6 g)

10～15分後、次の開始剤供給物を0.2 g 毎分の流量で反応器に供給した：

過硫酸アンモニウム (1.1 g)

蒸留水 (5.3.3 g)

供給の完了に際して、反応を80～81℃で約15分間クックアウトせしめた。

二次開始剤溶液を反応器に投入した：

過硫酸アンモニウム (0.1.5 g)

ピロ亜硫酸ナトリウム (0.1.5 g)

蒸留水 (2.4.7 g)

反応混合物を80℃で約30分間クックアウトせしめた。

ラテックスは乳白色でありそしてスクラップを全く含まなかった。ラテックス平均粒径は0.52ミクロンであった。安定性は良好であった。溶液のpHは2.0であった。理論及び実験合計固形分は合致した(4.4.5%)。

C. アニオン表面活性剤を使用してのラテックスの調製 (Latex Ref. No. 10-116)

水還流凝結器/窒素出口、機械的攪拌機、ステンレス鋼軸及び羽根車、熱電対、窒素入口、開始剤供給管路並びにモノマー供給管路を装備する

過硫酸アンモニウム (1.1 g)

蒸留水 (5.3.3 g)

供給の完了に際して、反応を80～81℃で約15分間クックアウトせしめた。

二次開始剤溶液を反応器に投入した：

過硫酸アンモニウム (0.1.5 g)

ピロ亜硫酸ナトリウム (0.1.5 g)

蒸留水 (2.4.7 g)

反応混合物を80℃で約30分間クックアウトせしめた。

ラテックスは、乳白色でありそして少量のスクラップを含んだ。ラテックス平均粒径は0.41ミクロンであった。安定性は良好であった。溶液のpHは3.4であった。理論及び実験合計固形分は合致した(4.2.5%)。

D. ミクロ複合体系 (MCS) 調製—カプセル化技術 (MCS Ref. No. 11-36)

ステンレス鋼製ビーカーに、蒸留水 (5.0.0 g)、酢酸 (5 g) SCT-270 (1.0.0 g : 2.0 % 固形分) 及び Deefo 495 (1.0 g : 3.0 % 固形分)

分)を装入した。この溶液をCowles Dissolverを使用して1100rpmで5分間混合した。羽根速度を5000rpmにまで増大しそして二酸化チタンR-900(2000g)を約200gづつの増分で徐々に添加した。顔料の添加完了に際して、粉砕を30分間継続した。蒸留水(756g)を添加しそして混合を高速で10分間継続した。平均粒子寸法は0.36ミクロンであった。

水還流凝縮器/蒸気出口、機械的攪拌機、ステンレス鋼軸及び羽根車、加熱剤、蒸気入口、開始剤供給管路並びにモノマー供給管路を装備する2ℓフラスコに次のものを挿入した：

粉砕顔料(330g：70%固形分)

蒸留水(150g)

BHP-120(330g：水中10%活性固形分)

過硫酸アンモニウム(0.3g)

混合物を窒素でバージしながら周囲温度で約15分間攪拌した。ブチルアクリレート(33g)反応器に装入しそして溶液を80〜82℃に30分間加熱した。

次のモノマー混合物を2.27 ml/分の流量で反応器に供給した：

スチレン(66g)

ブチルアクリレート(16.5g)

メチルメタクリレート(207.9g)

メタクリル酸(6.6g)

メルカプト酢酸(8.8g)

5分後、次の開始剤供給を開始しそして1.5 ml/分の流量で反応器に供給した：

過硫酸アンモニウム(2.5g)

蒸留水(247.5g)

供給の完了に際して、MCSを約15分間クックアウトせしめた。

二次開始剤溶液を反応混合物に添加した：

過硫酸アンモニウム(0.15g)

ピロ亜硫酸ナトリウム(0.15g)

蒸留水(24.7g)

反応混合物を80℃で約30分間クックアウトせしめた。

カプセル化顔料を含有するミクロ複合体系(M

CS)を室温に冷却しそして細かいメッシュクロスを通して戸過した。MCS安定性は良好であり、ブルックフィールド粘度は中位(2750cps)でありそして顔料カプセル化効率は82%であった。溶液のpHは3.3であった。理論及び実験合計固形分は約40%で合致した。

次の表I I Iに示するラテックスを調製するのにB部に示した実験手順を使用した：

表 I I I

ラテックス REF.	モノマー	wt%	乳化剤	wt%	計算 T <sub>g</sub> (℃)	粒子寸 法(ミクロン)
10-68	ST	20	MA	2.3	77	0.52
	BMA	30				
	MMA	45				
	MAA	5				
10-4	ST	20	MA	2.0	75	0.42
	EA	15				
	MMA	50				
	MAA	5				
	M-201	10				
7-104	ST	20	MA	2.0	68	0.31
	EA	10				
	MMA	50				
	MAA	5				
	M-201	10				
10-10	ST	20	n-BM	2.0	81	0.32
	BMA	10				
	MMA	65				
	MAA	5				
10-64	ST	20	BMP	3.8	68	0.39
	BMA	30				
	MMA	40				
	MAA	10				
10-66	ST	20	BMP	3.9	71	0.36
	BMA	30				
	MMA	40				
	GMA	10				
10-114	ST	20	BMP	4.3	69	0.35
	BMA	30				
	MMA	42.5				
	GMA	7.5				

次の表 I V に表示するラテックスを調製するの  
に C 部に表示した実験手順を使用した：

表 I V

アニオン表面剤を使用して調製したラテックス

ラテックス REF	モノマー	wt%	乳化剤wt%	wt%	計算 T <sub>g</sub> (°C)	粒子寸 法 (μm)
10-90	ST	20	MA	2.3	79	0.38
	BMA	30				
	MMA	40				
	MMA	10				
10-20	ST	20	MA	2.0	107	0.39
	BMA	75				
	MMA	5				
10-116	ST	20	MA	2.5	78	0.41
	BMA	30				
	MMA	42.5				
	MMA	10				
10-28	MMA	85	MA	3.7	95	0.35
	MMA	10				
	M-201	5				
10-12	ST	20	MA	2.0	94	0.35
	BA	5				
	MMA	70				
	MMA	5				
10-100	ST	20	BMP	4.3	71	0.93
	BMA	30				
	MMA	45				
	GMA	5				
7-114	ST	20	t-BM	1.8	100	0.36
	75					
	GMA (STG)	5				

B 部

ラテックス REF	粉末 REF	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	PS	酸 #	理論
10-90	9-84	5,140	2,507	9.29	77.82	79.2
10-20	9-31	6,990	2,662	10.7	45.01	44.8
10-116	9-98	5,570	2,819	7.86	61.84	64.1
10-28	9-45	5,440	2,713	4.43	51.25	55.1
10-12	9-44	8,150	2,755	4.22	46.84	44.8
						% GMA
10-100	9-90	3,610	2,617	8.34		5.95
7-114	9-11	4,660	2,025	6.02		5.38
	(水 % 2.4)					
7-108	9-8	5,520	1,843	3.33		6.14
10-24	9-43	6,030	2,332	5.25		6.14

\* この粉末は第 2 a ~ 2 d 図に示されている。

7-108 MMA	85	t-BM	1.8	88	0.34
CMA (STG)	5				
M-201	10				
10-24 ST	20	00M	3.0	75	0.37
BA	10				
MMA	65				
MMA	5				

以下の表 V において、A 部は表 I I I のラテックスから形成されたラテックス粉末の特性を呈し、そして B 部は表 I V のラテックスから形成されたラテックス粉末の特性をそれぞれ呈示する。

表 V  
ラテックス粉末データ

A 部

ラテックス REF	粉末 REF	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	PS	酸 #	理論
10-68	9-72	4,190	2,645	7.7	43	46.6
10-4	9-9	5,600	2,328	4.24	43.9	44.8
7-104	9-5	6,000	2,453	8.13	45.6	44.8
10-10	9-17	4,900	2,012	5.72	35.4	32.6
						% GMA
10-84	9-80	4,700	2,109	7.88		9.7
10-86	9-81	3,790	2,028	8.62		5.7
10	9-99	3,930	2,225	10.33		7.5
-114						

次の表 V I に表示するカプセル化系を調製するの  
に D 部に表示した実験手順を使用した：

表 V I

REF	モノマー	wt%	表面活性剤 wt%	計算 T <sub>g</sub> (°C)	% 封 装化
11-30 ST	20	BMP-120	5.0	68*	62
	BA	15	BSA-197	1.5	
	MMA	63			
	MMA	2			
	(0.6 顔料/バインダー比)				
11-32 ST	20	BMP-120	2.5	68*	101
	BA	15	BSN-187	2.5	
	MMA	63			
	MA	2			
	(1:1 顔料/バインダー比)				
11-36 ST	20	BNP-120	5.0	68*	82
	BA	15			
	MMA	63			
	MMA	2			
	(0.6 顔料/バインダー比)				
11-40 ST	20	BNP-120	5.0	64	91
	BA	15			
	MMA	60			
	GMA	5			
	(0.6 顔料/バインダー比)				
11-42 ST	20	BNP-120	5.0	59	--
	BA	15			
	MMA	50			
	GMA	15			
	(0.6 顔料/バインダー比)				

表V I のカプセル化粉末コーティングの特性を次の表V I I に示す：

表V I I

MCS REF	粉末 REF	Mn	Mw/Mn	PS	酸#
11-30 9-73	4,640	4,808	12.3	17.0	
11-32 9-75	5,520	3,405	10.6	16.3	
11-36 9-86*	4,230	3,262	15.5	19.5	
				% GMA	
11-40 9-96	3,630	2,422	9.1	3.8	
11-42 9-101	3,910	2,982	9.4	8.6	

\* このカプセル化粉末は第3 a ~ 3 d 図に示されている。

注記：

ラテックス：

1. 混合表面活性剤は、TERGITOL NP-40 (1.9 重量%) 及びAEROSOL OT-75 (0.5 重量%) である。TERGITOL NP-40 (水中70%活性固形分) は、ノニルフェノールポリエチルオキシレートノニオン系表面活性剤でありそしてユニオンカバード社から供給された。AEROSOL OT-75 (水-アルコール溶液中75%活性固形分) は、スル

ホコはく酸ジオクタルナトリウムアニオン系表面活性剤でありそしてアメリカン・シアナミド・カンパニーにより供給された。

2. アニオン系表面活性剤はAEROSOL 50 I (3.0 重量%) である。この表面活性剤 (水溶液中50%活性固形分) はスルホコはく酸塩表面活性剤の有商標混合物でありそしてアメリカン・シアナミド・カンパニーにより供給された。

3. STGは多段階供給を意味する。

4. すべての重量%は断りのないかぎり総計モノマーに基づく。

5. 酸値は、MAA含量並びにMA (メルカプト酢酸) 含量を反映する。これら値はサンプルの単位gあたりのKOHgとして報告された。

MCS：

1. MCS (即ちポリマーと顔料) に基づく重量%表面活性剤

2. 顔料とメルカプト酢酸の重量に対する%GMA値及び酸の修正 (酸値のみ) は、理論値と合致する値をもたらした。

3. 計算Tg\* は反応性表面活性剤の寄与分を含んでいない。

4. メルカプタン：

(a) MAA MCS：メルカプト酢酸 (モノマーに基づいて2.7 重量%)

(b) GMA MCS：ブチルメルカプトプロピオネート (モノマーに基づいて4.5 重量%)

5. %カプセル化：顔料カプセル化効率を測定しそして50~100%の範囲にあることを確認した。

6. 反応性表面活性剤：(PPG-MAZERの製品)

BSA-197：有商標アニオン系スルホネート表面活性剤

BSN-187：有商標ノニオン系表面活性剤

ラテックス及びMCSに対する共通事項

1. 略記号

ST = ステレン

BA = ブチルアクリレート

BMA = ブチルメタクリレート

EA = エチルアクリレート

MMA = メチルメタクリレート

MAA = メタクリル酸

GMA = グリシフルメタクリレート

HEMA = ヒドロキシエチルメタクリレート

M-201 = ヒドロキシポリエチルメタクリレート (UCC社製品：Tone Monomer)

MA = メルカプト酢酸

n-BM = n-ブチルメルカプタン

t-BM = tert-ブチルメルカプタン

BMP = 1-ブチル-3-メルカプトプロピオネート

DDM = 1-ドデシルメルカプタン

2. 平均分子量をポリステレン標準を使用してサイズ・エクスクルージョン・クロマトグラフィにより測定した。

3. 開始剤：過硫酸アンモニウム或いはカリウムをMMA含有ラテックス (或いはMCS) の場合

使用した。過硫酸カリウムをGMA含有ラテックス（或いはMCS）に対して使用した。

4. 中間粒子寸法をレーザ回折計解析計により測定した。

5. 緩衝剤をGMA含有ラテックス（或いはMCS）の場合のみ使用した。二炭酸ナトリウムが選択した緩衝剤であった。約4gの緩衝剤を過硫酸開始剤3g毎に使用した。緩衝剤は一般に開始剤反応基装入物に添加した。しかし、幾つかの実験に対しては、緩衝剤を開始剤供給物のみならず反応基装入物に添加した。

#### D. 粉末調製及び適用

##### 1. ミニ噴霧乾燥機（スプレッドライヤー）

噴霧乾燥機はBuchi/Brinkmann Model 190 Mini Spray Dryerであった。

ラテックス（或いはMCS）（200g）を布フィルターを通して伊通しそして等量の水で希釈して後噴霧乾燥した。

代表的な噴霧乾燥機設定条件は次の通りであつた：

377網及びメトバック（Metopac）パネルであつた。噴霧乾燥機から受け取ったままの、即ち分離していない粉末を多く使用した。

##### 3. コーティング評価

材料をそのまま、即ち流れ助剤、脱ガス剤等の添加なしに評価した。溶液Aはメチルエチルケトン（MEK）である。溶液Bは、10%MEKと90%キシレンである。

SXC樹脂をS.C. Johnson & Son, Inc. から購入した。樹脂及びTGIC混合物をボールミルしそして使用前に分離（275メッシュ）した。

##### 例#1：

ラテックス REF. Nos. 10-68及び10-84 の1:1（官能数）混合物を調製しそして噴霧乾燥した：  
硬化温度（℃）：165  
硬化時間（分）：15  
皮膜厚さ（ミル）：2.3  
AT1（像鮮明度）：4.5  
20度グロス：8.1  
60度グロス：9.5

た：

流量指示計：70～800NL/Hr（NL=標準L）  
吸引器：15+（真空：700～680torr）  
ポンプ流量：3～4（約6～8mL/分と同等）  
入口温度：99～115℃  
出口温度：40～65℃  
空気圧：5 bar

これら条件を使用しての噴霧乾燥効率は代表的に約50%であった。この時点で粉末をもっと多量には必要とされなかったものでこの系を最適化する試みは行なわなかった。

##### 2. 静電噴霧

Nordson 手動粉末噴霧銃（モデルNPE-2M）及びブース組立体を使用して、電導性基板（試験パネル）に粉末を被覆した。一般的な静電噴霧条件は次の通りであつた：

噴霧空気圧力 40 psi  
流量：20 psi  
静電荷量：90 KV  
試験パネルはボンダーライト（Bonderite）#

引掻き硬度：（ペンシル）：F

前方向衝撃（in-lb）：10

後方向衝撃（in-lb）：10

溶剤A耐性（破壊）：4.1

溶剤B耐性（破壊）：5.1

目視：僅かのオレンジピール

##### 例#2：

ラテックス REF. Nos. 10-68及び10-84 の1:3（官能数）混合物を調製しそして噴霧乾燥した：  
硬化温度（℃）：195  
硬化時間（分）：15  
皮膜厚さ（ミル）：1  
AT1（像鮮明度）：3.0  
20度グロス：7.4  
60度グロス：9.6  
引掻き硬度：（ペンシル）：H  
前方向衝撃（in-lb）：1.0  
後方向衝撃（in-lb）：<1.0  
溶剤A耐性（破壊）：2.4  
溶剤B耐性（破壊）：3.0

目視：僅かのオレンジピール

例#3：

ラテックス REF. Nos. 10-68及び10-114の1：2  
 (官能数)混合物を調整しそして噴霧乾燥した：

硬化温度(℃)：180  
 硬化時間(分)：22.5  
 皮膜厚さ(ミル)：0.5  
 A T I (像鮮明度)：16  
 20度グロス：22  
 60度グロス：62  
 引掻き硬度：(ペンシル)：3 H  
 前方向衝撃(in-lb)：20  
 後方向衝撃(in-lb)：20  
 溶剤A耐性(破壊)：30  
 溶剤B耐性(破壊)：70  
 目視：僅かのオレンジピール

例#4(比較例)：

S. C. Johnson & Son, Inc. の S C X - 817  
 C (市販、粉砕、酸改質アクリル系樹脂) - 詳細  
 は当該社の「New Thermosetting Acrylics for

for Powder Coatings」と題するカタログに記載  
 されている。-及びT G I C (トリグリシジリイ  
 ソシアヌレート)の1：3 (官能数)混合物を調  
 製しそしてコーティングした：

硬化温度(℃)：165  
 硬化時間(分)：15  
 皮膜厚さ(ミル)：1.1  
 A T I (像鮮明度)：16  
 20度グロス：19  
 60度グロス：63  
 引掻き硬度：(ペンシル)：H  
 前方向衝撃(in-lb)：20  
 後方向衝撃(in-lb)：<10  
 溶剤A耐性(破壊)：19  
 溶剤B耐性(破壊)：31  
 目視：クレータ発生と僅かのオレンジピール

例#5(比較例)：

S. C. Johnson & Son, Inc. の S C X - 815  
 B (市販、粉砕、酸改質アクリル系樹脂) - そ  
 の詳細は当該社の「New Thermosetting Acrylics

Powder Coatings」と題するカタログに記載され  
 ている。-及びT G I C (トリグリシジリイソシ  
 アヌレート)の1：1 (官能数)混合物を調整し  
 そして基板上に次の通りコーティングした：

硬化温度(℃)：165  
 硬化時間(分)：30  
 皮膜厚さ(ミル)：1.4  
 A T I (像鮮明度)：11  
 20度グロス：34  
 60度グロス：80  
 引掻き硬度：(ペンシル)：3 H  
 前方向衝撃(in-lb)：10  
 後方向衝撃(in-lb)：5  
 溶剤A耐性(破壊)：23  
 溶剤B耐性(破壊)：30  
 目視：クレータ発生と僅かのオレンジピール

例#5(比較例)：

S. C. Johnson & Son, Inc. の S C X - 817  
 C (市販、粉砕、酸改質アクリル系樹脂) - そ  
 の詳細は当該社の「New Thermosetting Acrylics

for Powder Coatings」と題するカタログに記載  
 されている。-及びT G I C (トリグリシジリイ  
 ソシアヌレート)の1：1 (官能数)混合物を作  
 製しそして基板にコーティングした：

硬化温度(℃)：165  
 硬化時間(分)：15  
 皮膜厚さ(ミル)：0.9  
 A T I (像鮮明度)：30  
 20度グロス：72  
 60度グロス：95  
 引掻き硬度：(ペンシル)：H  
 前方向衝撃(in-lb)：5  
 後方向衝撃(in-lb)：5  
 溶剤A耐性(破壊)：10  
 溶剤B耐性(破壊)：28  
 目視：クレータ発生と僅かのオレンジピール

\*この市販粉砕粉末は第1a～1d図に示され  
 ている。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は代表的なボールミル粉砕したアクリル系樹脂コーティング組成物の粒子構造を示す一連の顕微鏡写真であり、第1a-1d図は、それぞれ40倍、100倍、1000倍及び2000倍の倍率を示す。

第2図は本発明の熱硬化性、共反応性コーティング組成物の粒子構造を示す一連の顕微鏡写真であり、第2a-2d図は、それぞれ40倍、100倍、1000倍及び2000倍の倍率を示す。

第3図は本発明の熱硬化性、共反応性の被包コーティング組成物の粒子構造を示す一連の顕微鏡写真であり、第3a-3d図は、それぞれ40倍、100倍、1000倍及び2000倍の倍率を示す。

第4図はホッパー半角の定義を図示する。

第5図は本発明の粉末コーティング組成物のフローファンクションと代表的な粉砕コーティング組成物とを比較する一連のグラフである。

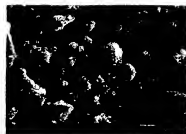


FIG. 1c

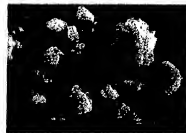


FIG. 1d

顕微鏡の倍率(40倍、100倍、1000倍、2000倍)



FIG. 1a



FIG. 1b



FIG. 2a

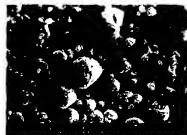


FIG. 2c

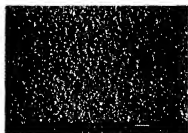


FIG. 2b



FIG. 2d



FIG. 3a

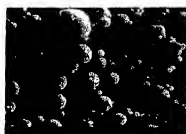


FIG. 3c

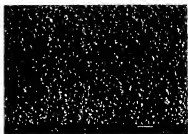
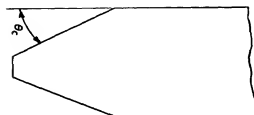
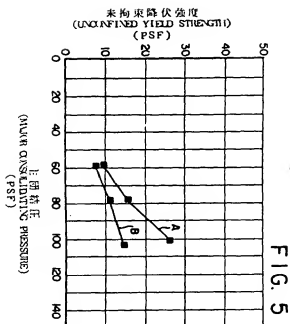


FIG. 3b



FIG. 3d





第1頁の続き

⑤Int. Cl. 3

C 09 D 5/46

識別記号

庁内整理番号

- |      |                   |   |
|------|-------------------|---|
| ⑤発明者 | ケネス・ルツク・ホイ        | 米国ウエストバージニア州セント・オルバンズ、マクウィー<br>ン・ブルバード 39   |
| ⑤発明者 | マイケル・ジェイ・グ<br>リーン | 米国サウスカロライナ州マウント・プレザント、ダイアモ<br>ンド・ブルバード 1545 |

手続売特南工(方式)

補正の対象

平成3年1月28日

明細

図面

1通

特許庁長官 植 松 敏 殿

事件の表示 平成2年特許願第252080号

補正の内容 別紙の通り

発明の名称 共反応性粉末組成物

図面の浄書(内容に変更なし)

明細書の浄書(図面の簡単な説明以外内容に変更なし)

補正をする者

事件との関係

特許出願人

名 称

ユニオン・カーバイド・ケミカルズ・アンド;

プラスチック・カンパニー・

インコーポレイテッド

代 理 人

〒103

住 所 東京都中央区日本橋3丁目13番11号

油脂工業会館3階(電話3273-6436番)

氏 名 (6781) 井理士 倉 内 基 弘

同

住 所 同 上

氏 名 (8577) 井理士 風 間 弘 志

補正命令通知の日付 平成3年1月22日

3. 1. 28